

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 235, Heft 4

9. März 1938

Hydrothermale Reaktionen

I. Mitteilung

Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten

Von WILHELM JANDER und JOSEF WUHRER

Mit 9 Abbildungen im Text

Umsetzungen zwischen Silikaten und Wasser bei Temperaturen oberhalb 100° und entsprechend höheren Drucken sind schon recht oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Aber wie schon P. NIGGLI¹⁾ im Jahre 1913 feststellte, ist wohl ein recht großes Einzel-tatsachenmaterial gesammelt worden, aber es fehlt immer noch an einer systematischen Durchforschung dieses wichtigen und inter-essanten Gebietes. An solchen Untersuchungen können wohl nur die von G. W. MOREY²⁾ über das System $K_2O-SiO_2-H_2O$ und die neuen Arbeiten über Kaolin und anderen wasserhaltigen Aluminium-silikaten³⁾ genannt werden. Wir halten es daher für notwendig, daß der Chemiker sich dieser Umsetzungen und Gleichgewichte mehr als bisher annimmt, weil wir damit nicht nur Einblick in Entstehung und Umwandlung wichtiger in der Natur vorkommenden Mineralien erhalten, sondern auch erwarten können, über das Verhalten von Verbindungen gegenüber Wasser in der Nähe der kritischen Tempe-ratur des letzteren eine Reihe allgemeiner Gesetzmäßigkeiten auf-zufinden. Auch wird man Tatsachen feststellen, die aus dem Ver-halten der Stoffe unter gewöhnlichen Bedingungen nicht hervor-gehen. So sei in diesem Zusammenhang auf die von NIEUWENBURG⁴⁾ untersuchte, merkwürdig leichte Flüchtigkeit von Kieselsäure ab etwa 400° und 300 Atmosphären H_2O -Druck hingewiesen.

¹⁾ P. NIGGLI u. G. W. MOREY, Z. anorg. allg. Chem. 83 (1913), 369; 84 (1913), 31.

²⁾ G. W. MOREY, J. Amer. chem. Soc. 39 (1917), 1173.

³⁾ Vgl. z. B. R. SCHWARZ u. G. TRAGESER, Naturwiss. 23 (1935), 512; Chem. d. Erde 7 (1932), 566; W. NOLL, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 17 (1932), 443; 19 (1935), 46; Mineral. petrogr. Mitt. [Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 45 (1934), 175.

⁴⁾ C. J. VAN NIEUWENBURG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49 (1930), 857 und 54 (1935), 129.

Aus diesen Gründen hatte schon vor einiger Zeit der eine von uns W. KÖHLER¹⁾ veranlaßt, Untersuchungen über das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zwischen 150—300° und 5—85 Atmosphären anzustellen. Dieses System, das noch von anderen Seiten untersucht wurde²⁾, ist aber teilweise noch recht undurchsichtig und mehrdeutig. Wir haben uns daher entschlossen, uns zunächst einfacheren Umsetzungen zuzuwenden und sind zum System $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ übergegangen. Dabei interessierte uns vorerst die Frage nach der Bildungsweise von Magnesiumhydrosilikaten im Gebiet unterhalb des kritischen Punktes des Wassers. Über diese Arbeit soll nachstehend berichtet werden.

Allgemeines

Die in der Natur am meisten vorkommenden Magnesiumhydrosilikate sind neben Talk (Speckstein) von der Zusammensetzung $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ die Serpentinarten, $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, also gewöhnlicher Serpentin, Antigorit und Chrysotil (Serpentinasbest). Dazu kommt noch Meerschaum, der in zwei Formen beschrieben wird, als gut kristallisierter α -Sepiolith, $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und als schlecht kristallisierter β -Sepiolith, $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sowie der zu den Amphibolen gehörende Anthophyllit, $7\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Außerdem sind in der Literatur eine Reihe von anderen Mineralien beschrieben worden, wie Bastit, Webskyit, Gymnit, Spadait usw., die aber sehr selten sind und bei denen häufig noch völlig unklar ist, ob sie tatsächlich besondere neue Kristallarten darstellen und nicht mit einem der zuerst genannten identisch sind. Bei einem Teil solcher Mineralien konnte neuerdings G. C. SELFRIDGE³⁾ das letztere tatsächlich auch nachweisen. Bastit, Schweizerit, Metaxit und andere sind Serpentin; Pikrolit, Bowenit und Williamsit sind Antigorit. Von Interesse ist noch die Tatsache, daß zwar Serpentin, Chrysotil und Antigorit die gleiche Zusammensetzung besitzen, nach den Untersuchungen von B. E. WARREN und W. L. BRAGG⁴⁾ sich aber in ihrer inneren Struktur unterscheiden. Serpentin sowie Chrysotil bestehen danach aus Doppelketten von SiO_4 -Tetraedern in Richtung

¹⁾ W. KÖHLER, Diss. Würzburg 1934; Tonind.-Ztg. 59 (1935) 739 und 754.

²⁾ Vgl. z. B. V. A. VIGFUSSON und Mitarbeiter, Canad. J. Res. 11 (1934), 520—529.

³⁾ G. C. SELFRIDGE, Amer. Mineralogist 21 (1936), 463—503.

⁴⁾ B. E. WARREN u. W. LAWRENCE BRAGG, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 76 (1931), 201—210.

der *c*-Achse (Faserachse), während Antigorit sich entweder aus SiO_4 -Ketten oder ganzen SiO_4 -Ebenen aufbaut. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme, die wir zur Identifizierung herangezogen haben, sind bei beiden Arten fast gleich, so daß wir in dieser Arbeit nach dieser Richtung keine Unterscheidung vornehmen werden.

Über die Bildung der Mg-Hydrosilikate in der Natur ist folgendes bekannt: Serpentin kann einmal aus hydrothermalen Lösungen direkt entstehen. Die Temperatur ist relativ niedrig (etwa 500—100°). Eine Aussage über den dabei herrschenden Gasdruck zu machen, dürfte unmöglich sein. Ebenso können auch Olivin, $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, oder olivinreiche Pyroxene, $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, durch aufdringende hydrothermale Wässer hydratisiert werden. Dazu findet man das Mineral als Reaktionsprodukt fester Stoffe bei Anwesenheit von Wasser (Kontaktmetamorphose). Diese verschiedenen Möglichkeiten der Serpentinbildung sind in einer Arbeit von W. N. BENSON¹⁾ ausführlich diskutiert.

Talk kommt als hydrothermales Umwandlungsprodukt von primär gebildeten Mineralien vor, also von anhydri-schen Meta- und Ortosilikaten oder von hydratisierten Silikaten, z. B. von Serpentin. Die Bildung des Talks ist daher hauptsächlich in die kontaktmetamorphen Zonen oder in die kristallinen Schiefer zu verlegen. Geologisch betrachtet ist die Talkisierung derselbe Vorgang wie die Serpentinisierung.

Über die Bildung der Amphibole ist noch wenig Genaues bekannt. Man weiß, daß sie nicht zu den aus trockenen Schmelzen kristallisierenden Stoffen gehören, sondern in Gesteinen zu Hause sind, die aus Magma mit flüchtigen Bestandteilen, hauptsächlich Wasser, entstanden sind.

Der selten vorkommende Meerschäum (Sepiolith) findet sich an Serpentinlagern und ist ein Umwandlungsprodukt von Serpentin. Es dürfte bei der Verwitterung desselben entstanden sein.

Die hydrothermale Bildung von Magnesiumsilikaten ist bisher noch nicht systematisch und mit einwandfreien Methoden untersucht worden. Zwar berichten schon C. DOELTER und E. DITTLER²⁾ im Jahre 1912 über eine Bildung von Talk aus MgCO_3 und Na_2SiO_3 , auf eine nähere Untersuchung und genauere Identifizierung sind sie aber nicht eingegangen. Dann wurden erst wieder in den letzten

¹⁾ W. N. BENSON, Amer. J. Sci. (4) 46 (1918), 693.

²⁾ C. DOELTER u. E. DITTLER, Sitzungsber. kaiserl. Akad. Univ. Wien 121, Abt. I (1912), 897—914.

Jahren Versuche angestellt. So erhielten W. IPATIEFF und P. MOUROMTSEFF¹⁾ aus SiO_2 -Gel zusammen mit Magnesiumsalzlösungen bei 300° und einem Wasserstoffdruck von 250 Atmosphären lange Nadeln, in denen sie den Chrysotil erkannten. Eine etwas systematischere Untersuchung stellte F. G. WELLS²⁾ an. Er beschreibt einige Versuche über die Umwandlung von Olivin $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ und stellt dabei fest, daß durch eine hydrothermale Behandlung desselben in Lösungen von NaHCO_3 , Na_2CO_3 und CO_2 bis zu Temperaturen von 520° und Drucken von 300 Atmosphären keine Umwandlung eintritt. Auch werden Versuche mit Lösungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 , HCl und H_2SO_4 beschrieben. Hier findet der Verfasser zwar eine Zersetzung, er konnte aber nicht feststellen, was dabei entstanden war. Allerdings beruhte der Nachweis der Produkte fast ausschließlich auf optischen Beobachtungen. Da bei solchen Reaktionen eine genaue Bestimmung der entstandenen Stoffe, zumal bei geringem Umsatz, nach dieser Methode schwierig ist, geben auch die Untersuchungen WELLS, wie wir später sehen werden, die wirklichen Tatsachen nicht richtig wieder.

In einer ganz neuen Arbeit berichtet F. V. SYROMYATNIKOV³⁾ von Versuchen zur Bildung des Serpentin über die Gasphase (Pneumatolyse). In einem Autoklaven befindet sich SiO_2 -Gel und H_2O und dabei, aber in einem besonderem Gefäß, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nach längerem Erhitzen auf 300° konnte dann festgestellt werden, daß ein Teil des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Serpentin übergegangen war. Die Kieselsäure hatte sich also mit dem Wasser verflüchtigt und war zum $\text{Mg}(\text{OH})_2$ destilliert.

Arbeitsweise

Unsere Versuche wurden ausgeführt in einfachen, kleinen sechskantigen Bomben aus „Helos-Schraubenstahl“ von 10 mm Wandstärke und einem Inhalt von etwa 20 cm^3 , die mit einer großen Überwurfmutter verschlossen werden konnten. Zum Schutz gegen chemische Agenzien hatten sie innen eine 1 mm starke Silberverkleidung, zum Abdichten diente ebenfalls Silberblech. Die Erhitzung erfolgte in einem großen, speziell für diesen Zweck gebauten Schamotteofen. Der Ofen hatte eine Wandstärke von 30 cm und als Verschlusshaube einen starken Schamottedeckel. Der Heizraum des

¹⁾ W. IPATIEFF u. B. MOUROMTSEFF, C. R. Acad. Sci., URSS [russ.: Doklady Akademii Nauk SSSR] **185** (1927), 647—649.

²⁾ F. G. WELLS, Amer. J. Sci. (5) **18** (1929), 35—52.

³⁾ F. V. SYROMYATNIKOV, Econ. Geol. **30** (1935), 89—92.

Ofens war so groß, daß ein kastenförmiger Behälter aus V₂A-Stahl mit einem Fassungsvermögen von 12 Bomben bequem Platz hatte. Der Behälter war auf einer Stahlwelle fest aufmontiert. Zum Schaukeln der Bomben konnte die Welle durch eine mechanische Vorrichtung außerhalb des Ofens hin und her bewegt werden. Die Heizung geschah elektrisch durch innen angebrachte auswechselbare Cr-Ni-Heizkörper. Infolge seiner großen Wärmekapazität konnte der Ofen praktisch vollkommen temperaturkonstant gehalten werden.

Die Bomben brachten wir in den bereits auf der gewünschten Reaktionstemperatur befindlichen Ofen und schreckten sie nach Versuchsbeendigung ab. Probeversuche zeigten dabei zunächst, daß beim Abschrecken die Bomben nicht dicht hielten, und zwar deshalb, weil das Dichtungsmaterial einen stärkeren Ausdehnungskoeffizienten hat als das Bombenmaterial selbst. Durch den entstehenden Zwischenraum konnte dann der dampfförmige Inhalt abblasen. Dies behoben wir, indem wir während des Abschreckens die Bomben weiter zudrehten. Damit war es möglich, den ordnungsmäßigen Verlauf der Versuche zu kontrollieren. Es zeigte sich, daß bei dieser Behandlung die Bomben einer zweiwöchentlichen Beanspruchung bei 700°C und etwa 800 Atmosphären standhielten.

Untersuchungsmethode

Es war uns viel daran gelegen, den Gang der Reaktion durch eindeutige Methoden verfolgen zu können. Dazu wurde der Inhalt der Bombe, wenn nötig in CO₂-freier Atmosphäre, abgesaugt und mit CO₂-freiem Wasser gewaschen. Im Filtrat wurde auf Mg⁺⁺ und SiO₂ geprüft. Die feste Substanz trockneten wir bei 12 mm Vakuum und untersuchten einen Teil röntgenographisch. Die Aufnahmen erfolgten in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera von 57,3 mm Durchmesser. Wir arbeiteten dabei mit Cu-K α -Strahlung und belichteten die Präparate durchschnittlich 3½ Stunden bei 39 kV und 27 mAmp. Die in den Diagrammen auftretenden Interferenzen sind in dieser Arbeit schematisch durch Linien in entsprechendem Abstand wiedergegeben. Dabei bedeutet die Höhe derselben die relative Intensität der Interferenzen. Breite Linien sind auch breiter gezeichnet. Die Identifizierung der Aufnahmen geschah durch Vergleich mit Röntgenaufnahmen natürlicher Mineralien.

Zur weiteren Feststellung der entstandenen Stoffe wurde ein isobarer Wasserabbau vorgenommen. Aus Versuchen von S. CAILLÈRE¹⁾

¹⁾ S. CAILLÈRE, Bull. Soc. franç. Minéral. 59 (1936), 163–326.

und von H. HARALDSEN¹⁾ ergibt sich, daß Serpentin bei 650° sein Wasser abgibt und zerfällt, außerdem konnte H. HARALDSEN²⁾ noch röntgenographisch feststellen, daß Talk bei kurzem Erhitzen bis 900° seine Struktur nicht ändert. Wir hofften daher auf Grund der verschiedenen H₂O-Tensionen die Serpentin- von den Talkmineralien unterscheiden zu können. Dies hat sich auch bestätigt. Die Versuche wurden in der allgemein bekannten Weise nach G. HÜTTIG³⁾ ausgeführt. Testversuche mit natürlichen Mineralien, wie Talk vom St. Gotthardt und von Tirol, Speckstein aus Göpfersgrün, außerdem Antigorit von Zermatt und Serpentin von Snarum und nach Olivin⁴⁾ ergaben, wie Abb. 1 zeigt, für die Serpentine, die durchschnittlich 11–13 Gew.-% Wasser enthalten, eine Zerfallstemperatur von 530–560°

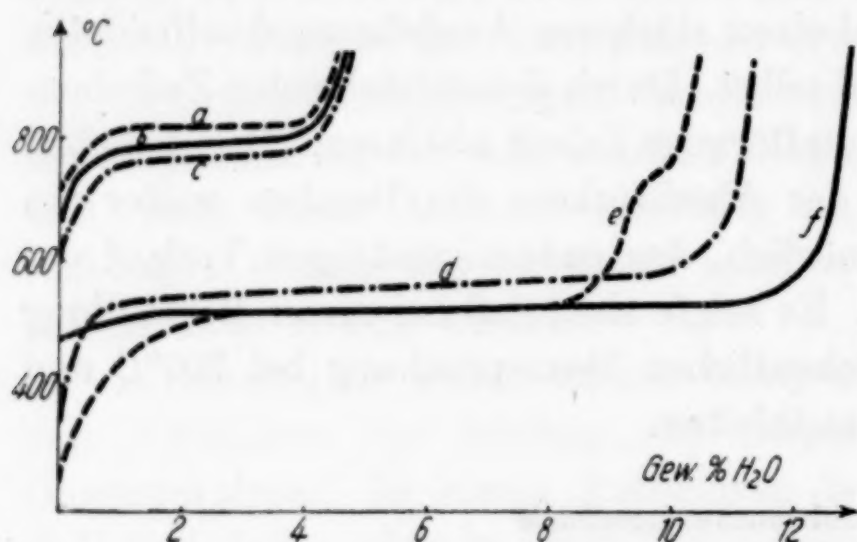


Abb. 1

a = Talk (St. Gotthardt); b = Speckstein (Göpfersgrün); c = Talk (Tirol); d = Serpentin (Snarum); e = Serpentin (nach Olivin); f = Antigorit (Zermatt)

und für Talk mit 4,5 bis 5 Gew.-% Wasser eine Zersetzung bei 760 bis 800°. Die angegebenen Temperaturen entsprechen jeweils einem H₂O-Dampfdruck von 10 mm. Interessant ist, daß die Einstellung des Druckes bei Serpentin wesentlich rascher geht wie bei Talk. Ein Abbau von Talk dauert mehr als 2 Monate. Die Temperaturschwankungen hängen zusammen mit der jeweiligen Reinheit und dem jeweiligen Kristallzustand des Präparates. Der Wasserabbau ist also ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung von Serpentin und Talk. In Mischungen beider kann man sogar auf einige Prozente genau die Mengen der einzelnen Bestandteile angeben.

Ausgangssubstanzen

Bei den Versuchen kam es zunächst darauf an, von möglichst reinen Substanzen auszugehen. Für die Synthese der Hydrosilikate aus den Oxyden benutzten wir MgO von Merck (p. a. schwefelsäurefrei)

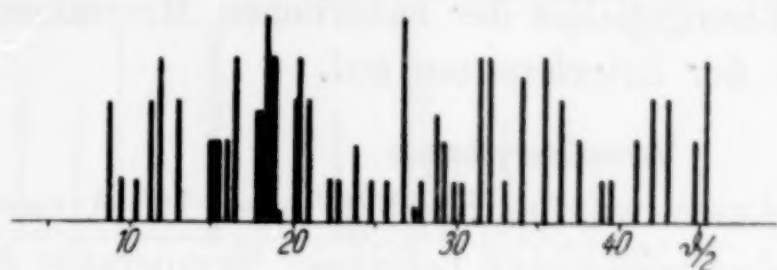
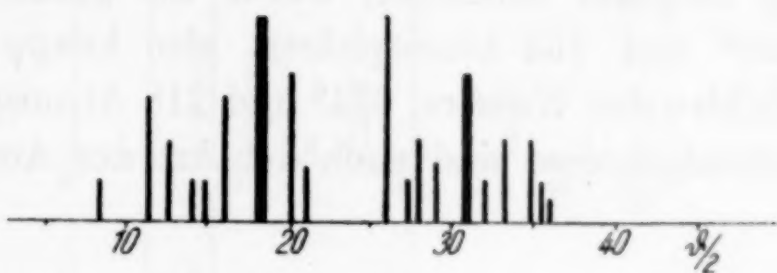
¹⁾ H. HARALDSEN, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1928, 297–315.

²⁾ H. HARALDSEN, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A, 61 (1930), 139–164.

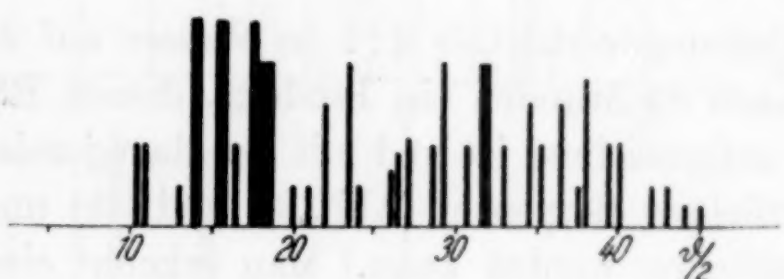
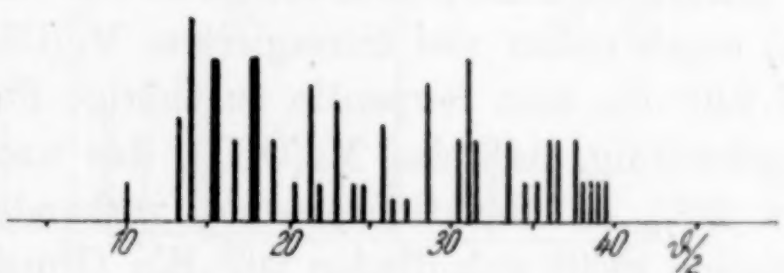
³⁾ G. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920), 161.

⁴⁾ Bezogen von der Mineralienhandlung Dr. F. Krantz in Bonn.

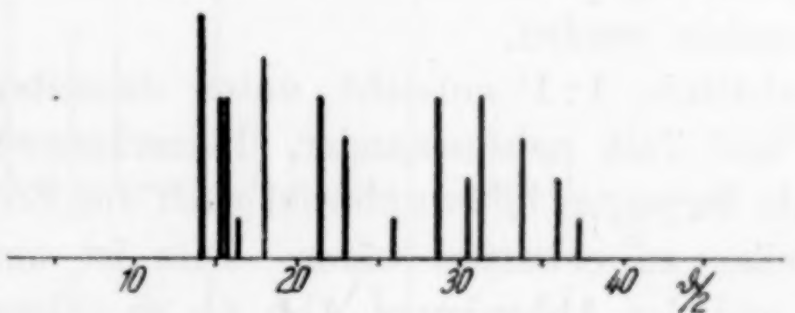
und alkalifreie Kieselsäure. Die letztere stellten wir aus zweimal destilliertem SiCl_4 durch Hydrolyse her. Entweder wurde das Gel getrocknet und durch zweistündiges Glühen auf 1200° wasserfrei gemacht oder wir benutzten der schnelleren Reaktion wegen das Gel

 Mg_2SiO_4 synth.

Olivin (Dreiss, Eifel)

 MgSiO_3 synth.

Enstatit (Bamle)



Bronzit (Kraubath)

Abb. 2

selbst. Die Hydratisierung von Ortho- bzw. Metasilikat wurde zuerst ebenfalls mit reinen Produkten angesetzt. Wir stellten sie uns aus den reinen Komponenten durch Reaktion im festen Zustande her¹⁾. Zu den entsprechenden Versuchen mit natürlichen Mineralien

¹⁾ W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 225.

nahmen wir Olivin von Dreiss (Eifel), Forsterit von Bolton in U.S.A., Enstatit von Bamle und Bronzit von Kraubath. Sie wurden vorher röntgenographisch nachgeprüft. Wie die Abb. 2 zeigt, stimmen die Röntgenaufnahmen der natürlichen und künstlichen Produkte gut überein. Wegen des Eisengehaltes der natürlichen Mineralien treten kleine Verschiebungen der Interferenzen auf.

Versuchsergebnisse

Die ersten Reaktionen wurden bei 325° und 120 Atmosphären ausgeführt. Da sich aber zeigte, daß bei dieser Temperatur die Vorgänge verhältnismäßig langsam verlaufen, wurde die größere Zahl von Versuchen bei 350° und 163 Atmosphären, also knapp unterhalb des kritischen Punktes des Wassers, 374° und 218 Atmosphären, angestellt. Die Versuchsergebnisse sind nach der Art der Ausgangssubstanzen eingeteilt.

1. Die Synthese von Serpentin und Talk aus den Oxyden

Die Oxyde im Mischungsverhältnis 2:1 in Wasser auf 325° erhitzt, bilden bereits nach 85 Stunden ein Produkt, dessen Röntgendiagramm in Abb. 3e aufgezeichnet ist und mit den dazugezeichneten Aufnahmen von natürlichem Serpentin (Abb. 3a und 3b) und Talk (Abb. 3c und 3d) verglichen werden kann. Man erkennt eindeutig, daß das Produkt mit natürlichem Serpentin identisch ist. Auch die Abbaukurve (Abb. 4a) ergab neben viel unreaktiertem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit seiner Abbaustufe bei 240° die dem Serpentin zugehörige Stufe bei 500°. Es ist sehr merkwürdig, daß das $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das nach dem Wasserabbau zu etwa 20% im Reaktionsprodukt vorhanden sein muß, im Röntgendiagramm nicht aufzufinden ist. Ein Grund dafür kann noch nicht angegeben werden.

Im Mischungsverhältnis 1:1 entsteht unter denselben Bedingungen Serpentin und Talk nebeneinander. Bemerkenswert ist, daß sich mehr Talk als Serpentin bildet, obwohl nach der Einwaage beide zu gleichen Teilen zu erwarten wären. Dies ist aus dem Röntgenbild Abb. 3f und der Abbaukurve Abb. 4b zu erkennen.

Dieselben Mischungen ergeben nach einer 300stündigen Erhitzungszeit auch dieselben Diagramme, nur sind die Linien stärker und schärfer geworden. Trotzdem sind auch hier die Interferenzen noch ziemlich verwaschen und die schwachen Linien der natürlichen Mineralien sind nur ganz verschwommen erkennbar. Wir müssen daraus schließen, daß die entstandenen Produkte in ihrem Kristallgefüge nur sehr schlecht ausgebildet sind.

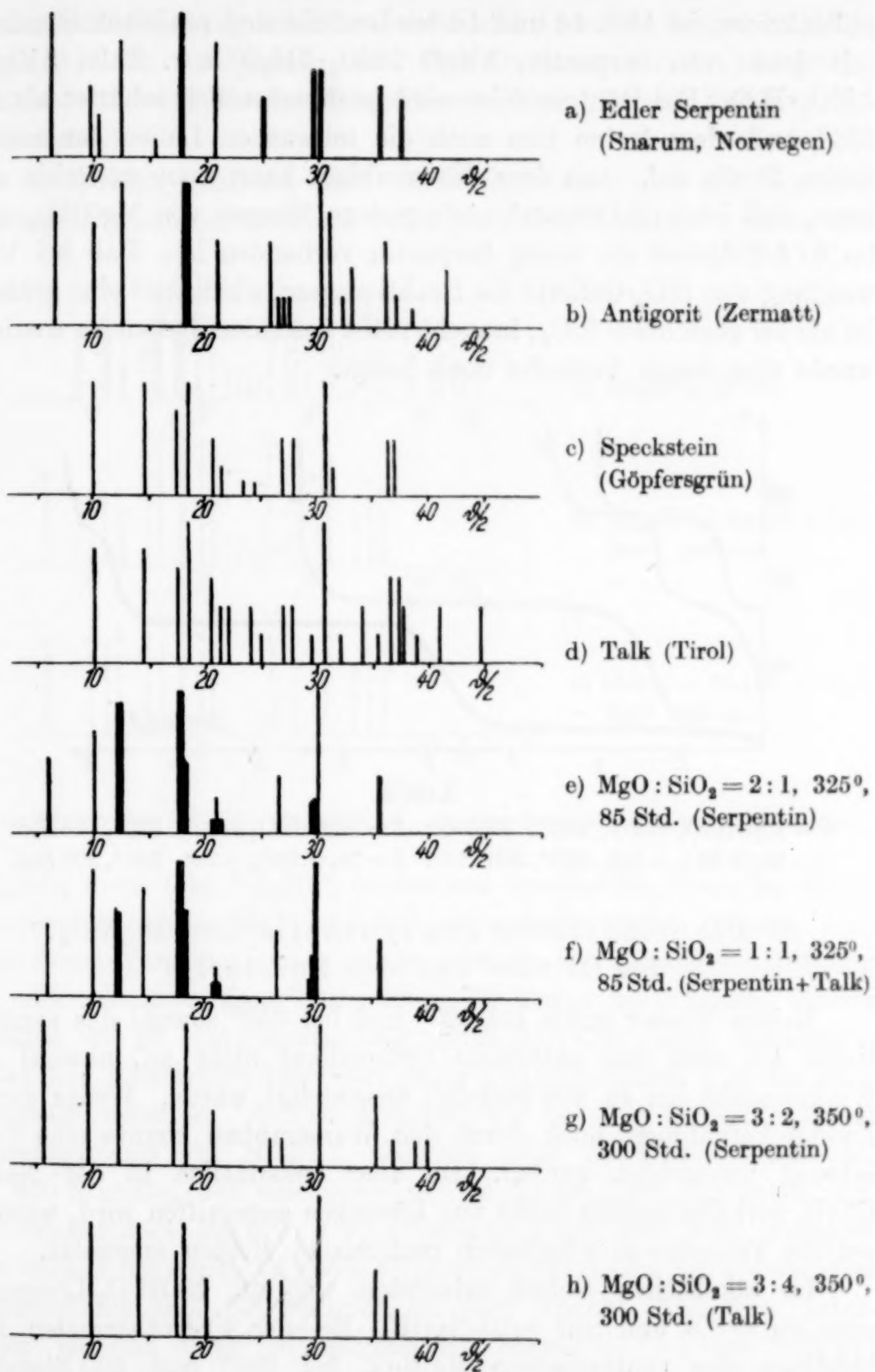


Abb. 3

Bei 350° wurden Mischungen im molaren Verhältnis von Serpentin und Talk zur Reaktion gebracht. Die Röntgenaufnahmen der erhaltenen Substanzen geben wir in Abb. 3g und 3h, die Wasser-

abbaukurven in Abb. 4c und 4d wieder. Sie sind praktisch identisch mit denen von Serpentin, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. Talk, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Röntgenlinien sind jetzt wesentlich schärfer als bei 325° , außerdem treten nun auch die schwachen Linien der natürlichen Stoffe auf. Aus dem Wasserabbau kann man weiterhin ablesen, daß im 3:2-Präparat noch geringe Mengen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und im 3:4-Präparat ein wenig Serpentin vorhanden ist. Daß bei Verwendung von SiO_2 -Gallerte die Reaktionsgeschwindigkeit eine größere ist als bei geglühtem SiO_2 , braucht nicht besonders betont zu werden, wurde aber durch Versuche noch belegt.

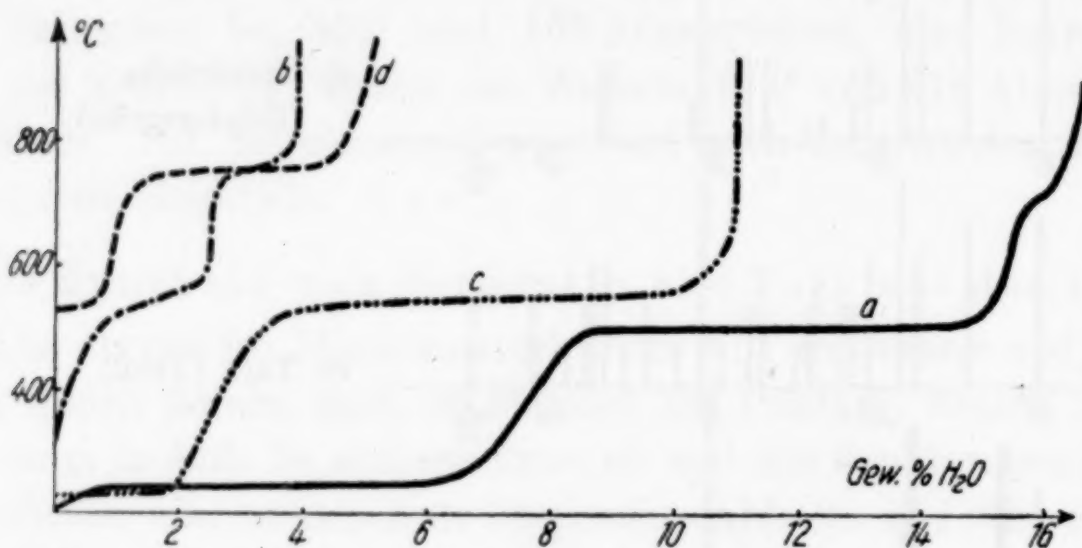


Abb. 4

$a = \text{MgO}:\text{SiO}_2 = 2:1$, 325° , 85 Std.; $b = \text{MgO}:\text{SiO}_2 = 1:1$, 325° , 85 Std.
 $c = \text{MgO}:\text{SiO}_2 = 3:2$, 350° , 300 Std.; $d = \text{MgO}:\text{SiO}_2 = 3:4$, 350° , 300 Std.

2. Die Reaktionen des synthetischen Mg_2SiO_4 , des Olivins und des Forsterits

Reines Wasser greift bei 325° und bei 350° sowohl das synthetische als auch das natürliche Orthosilikat nicht an, obwohl die Reaktionszeit bis zu 500 Stunden ausgedehnt wurde. Weder durch DEBYE-Aufnahmen, noch durch den Wasserabbau konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Da aber bekanntlich in der Natur Olivin verhältnismäßig leicht von Lösungen angegriffen wird, wurden weitere Versuche in alkalischen und sauren Medien angesetzt.

Im alkalischen Gebiet arbeiteten wir mit NaHCO_3 -Lösungen vom $\text{pH} = 8,3$ und mit $n/10$ - NaOH . Bei der hydrothermalen Behandlung des synthetischen Mg_2SiO_4 bei 350° und 500 Stunden Reaktionsdauer konnten wir an Hand von Diagrammen in beiden Fällen die stärksten Linien des Serpentin gerade erkennen, sie waren jedoch sehr verwaschen. Die weitaus größte Menge des Orthosilikates blieb unzersetzt (vgl. Abb. 5b). Das natürliche Mineral zer-

setzte sich nur wenig schneller, wobei sich ebenfalls Serpentin bildet (vgl. Abb. 5c). (Allgemein sind die Röntgenlinien des Ausgangsmaterials mit +, die des Serpentin mit Δ , die des Talkes mit \downarrow bezeichnet.)

Wesentlich schneller und eindeutiger verlaufen die Hydratisierungen in sauren Medien. Dabei muß aber beachtet werden, daß

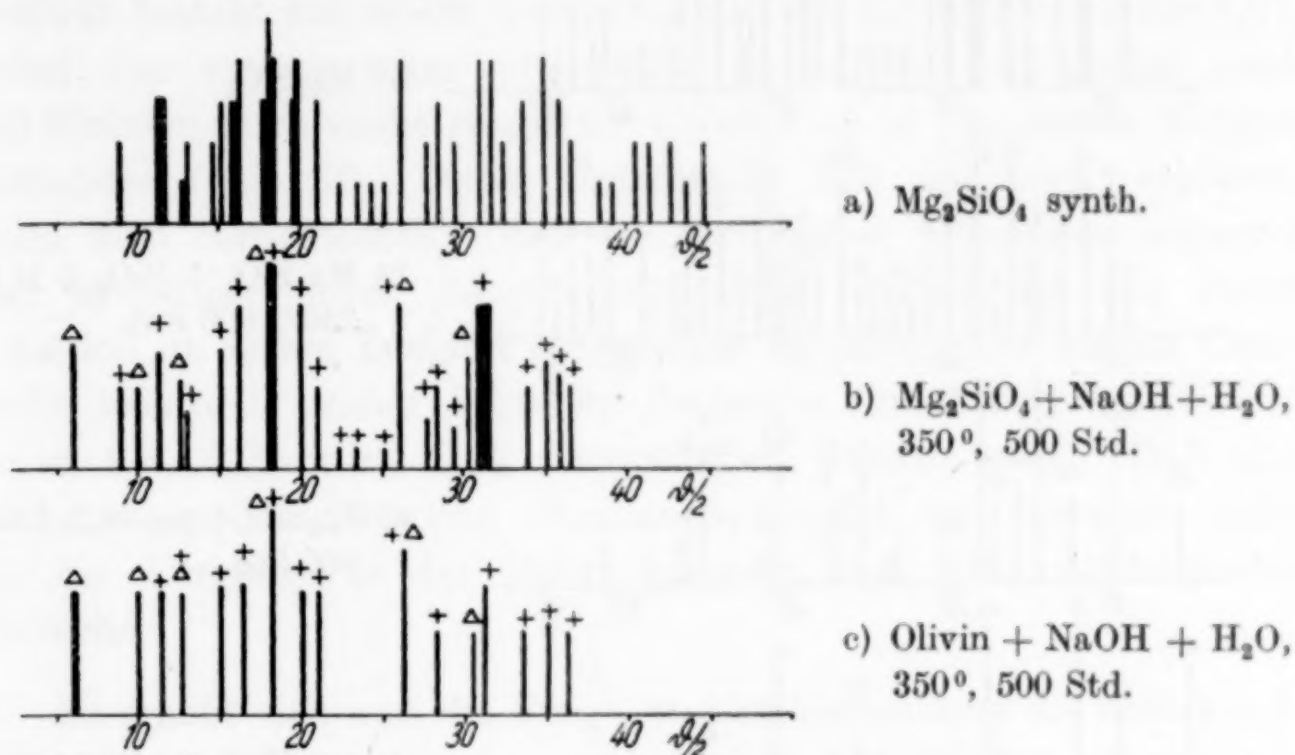


Abb. 5

(Die Linien des Mg_2SiO_4 sind mit +, die des Serpentin mit Δ bezeichnet)

Mg_2SiO_4 sowie $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ bereits von verdünnter Säure bei Siedetemperatur völlig in Mg^{++} und $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ zersetzt werden können. Aufgabe dieser Versuche war es daher, entweder bei möglichst neutralem pH oder mit einer ganz bestimmten H^+ -Menge zu arbeiten. Zuerst dachten wir an eine Umwandlung durch SiO_2 -Gel. Denn bekannterweise hat Kieselsäure besonders unter hydrothermalen Verhältnissen Säureeigenschaften. Jedoch konnten wir bei der Einwirkung des Kieselsäuregels auf Mg_2SiO_4 während einer Einwirkungsdauer bis zu 600 Stunden nur eine ganz geringe Menge Talk (\downarrow) neben viel unverbrauchtem Mg_2SiO_4 (+) feststellen (vgl. Abb. 6b). Dagegen war bereits bei einem pH von 6,2¹⁾ (Acetatpuffer) eine fast vollständige Umwandlung nach 800 Stunden bei 350° erreicht (Abb. 6c). Interessant ist, daß dabei ein Gemisch von Serpentin (Δ) und Talk (\downarrow) etwa in gleichen Mengen entstanden ist. Um nun zu klären, warum

¹⁾ Die Angaben der pH -Konzentrationen treffen nur für Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur zu. Wie sich der pH -Wert mit den Änderungen von Druck und Temperatur verschiebt, kann nicht angegeben werden.

und unter welchen Bedingungen Serpentin oder Talk oder beide zusammen entstehen, wurden Versuche gemacht, bei denen unter sonst gleichen Voraussetzungen nur die Menge der H-Ionen variierte. Es wurde einmal soviel Säure (n/10-HCl) zugesetzt, daß aus $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

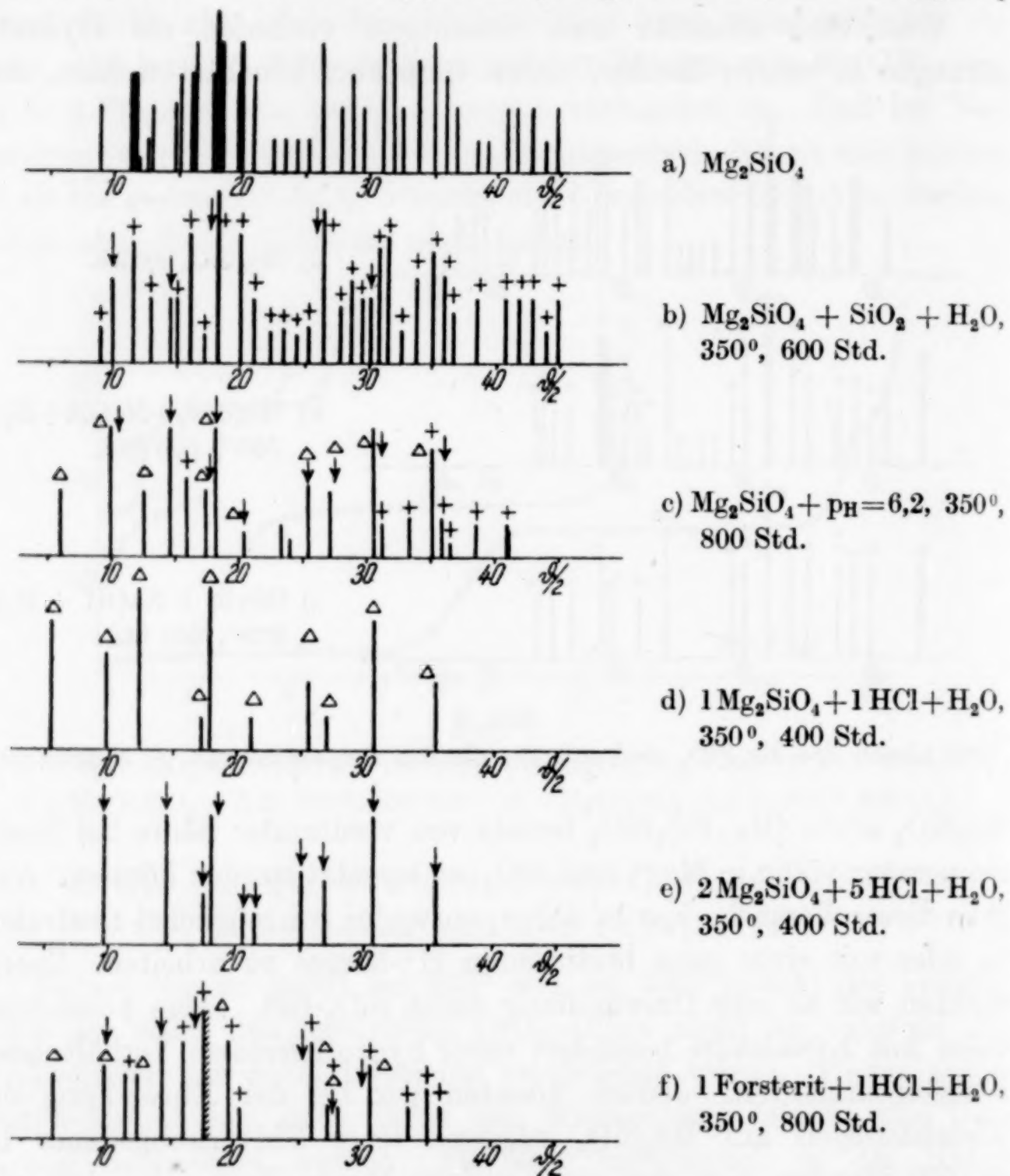


Abb. 6

(Die Linien des Mg_2SiO_4 sind mit +, die des Serpentin mit Δ ,
die des Talkes mit \downarrow bezeichnet)

gerade 1 MgO herausgelöst werden konnte, es sollte sich also $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Serpentin) bilden. Bei einem weiteren Versuch lösten wir soviel MgO heraus, daß Talk entstehen kann. Es ergab sich jedesmal nach einer Versuchsdauer von 400 Stunden und 350° einwandfrei die Bildung des gewünschten Silikates. Die entsprechenden Diagramme sind in der Röntgentafel, Abb. 6d und e zu finden.

Die Versuche mit natürlichen Mineralien, also Forsterit und Olivin, verliefen sehr ähnlich. Bei $p_H = 6,2$ (Acetatpuffer) bildet sich ebenfalls ein Gemisch von Serpentin und Talk. Es zeigten sich aber Unterschiede, wenn man mit einer bestimmten Menge Säure arbeitet. Gibt man 1 Mol HCl zu 1 Mol Olivin, so findet man nicht wie beim synthetischen Mineral nur Serpentin, sondern das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von Talk (\downarrow) und Serpentin (Δ), wobei das erstere sogar überwiegt. Außerdem war selbst nach 800 Stunden noch nicht reagierter Olivin (+) in ziemlichen Mengen vorhanden (Abb. 6f). Dieser Unterschied läßt sich leicht erklären, wenn man berücksichtigt, daß die natürlichen Mineralien schwerer und langsamer durch Säuren angegriffen werden als das durch Reaktion im festen Zustand hergestellte Mg_2SiO_4 : Der an der Oberfläche eventuell primär gebildete Serpentin findet noch soviel H^+ -Ionen vor, daß er in Talk umgewandelt werden kann. Daß eine solche sekundäre Reaktion überhaupt möglich ist, beweisen nicht nur die Vorgänge in der Natur, sondern auch alle nachfolgenden Versuche.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Verbindung die zuerst entstehende ist. Dazu wurde synthetisches Orthosilikat einmal mit 1 Mol HCl verschieden lange Zeiten auf 380° erhitzt. Nach 80 Stunden tauchen auf dem Debyeogramm Abb. 7b beim Vergleich mit dem Röntgendiagramm der Ausgangssubstanz in Abb. 7a gerade die stärksten Linien des Serpentin (Δ) ganz schwach auf. Bei weiterem Erhitzen nimmt der Serpentin mehr und mehr zu (Abb. 7c), um nach 800 Stunden das Feld völlig zu beherrschen (Abb. 7d). Weiter erkennt man an der Stärke der Linien in der Aufnahme (7b), an der allgemeinen Schwärzung des Films und an dem Auftreten eines amorphen Ringes, daß das Orthosilikat nach 80 Stunden sehr stark abgenommen hat, und zwar wesentlich mehr als der geringen Serpentinbildung entspricht, und daß etwas Amorphes entstanden ist. Es sieht so aus, als wenn der Serpentin sich nicht direkt aus dem Olivin bildet, sondern daß eine amorphe Substanz als Zwischenprodukt auftritt.

Macht man andererseits die Versuche mit einem Verhältnis Orthosilikat: Salzsäure, das der Talkbildung entspricht, so findet man nach kurzer Reaktionsdauer ebenfalls die starke Abnahme von Orthosilikat und das Auftreten des amorphen Gebildes, außerdem wenig Serpentin (Δ) und etwas mehr Talk (\downarrow) (vgl. Abb. 7e). Nach 370 Stunden ist der

Serpentin wieder verschwunden, und die Menge Talk hat sich wesentlich vergrößert. Nach 800 Stunden kann nach dem Röntgenogramm nur noch Talk vorhanden sein (Abb. 7f). Diese Versuche sind leider insofern nicht eindeutig, als man damit noch nicht mit Sicherheit

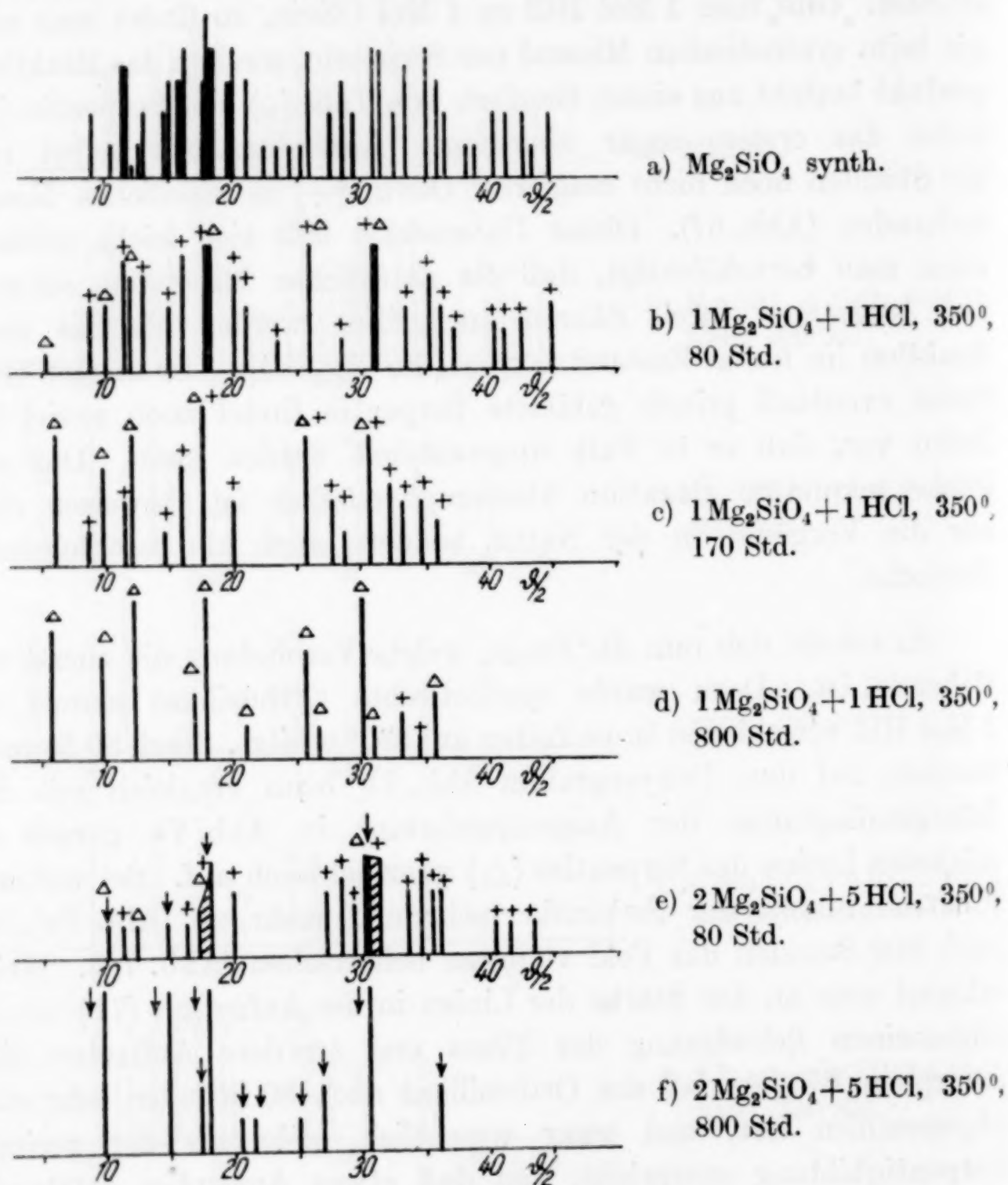


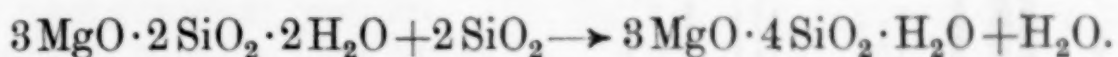
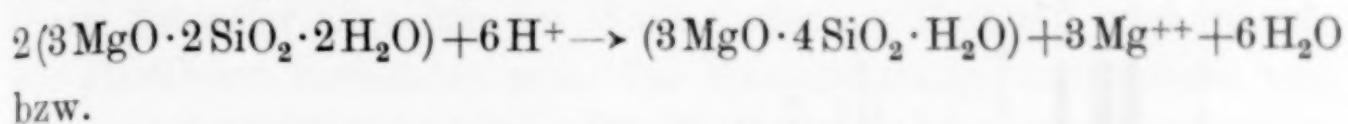
Abb. 7

(Die Linien des Mg_2SiO_4 sind mit +, die des Serpentin mit Δ , die des Talks mit \downarrow bezeichnet)

angeben kann, ob die Talkbildung aus Orthosilikat stets über Serpentin verläuft oder nicht.

Da die bisher durchgeführten Versuche ebenso wie die Vorgänge in der Natur eine Umwandlungsmöglichkeit, von Serpentin in Talk, ergeben hatten, mußte der direkte Beweis dazu erbracht werden.

Zugleich mußte geprüft werden, wie diese Umsetzung vor sich geht. Einmal kann durch H^+ soviel Mg^{++} aus dem Serpentin herausgelöst werden, daß Talk entstehen kann, oder es kann SiO_2 -Sol oder -Gel mit dem Serpentin reagieren:

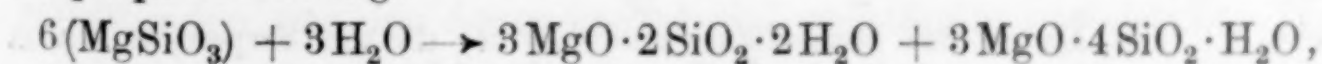


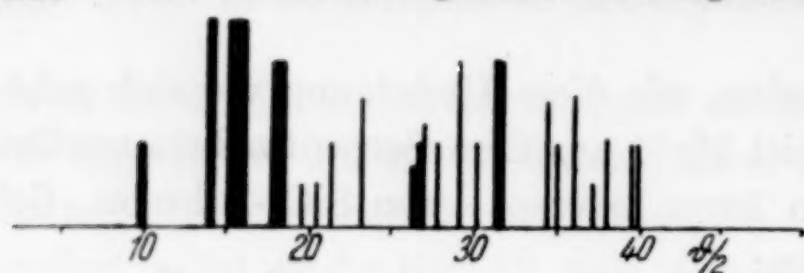
Die Versuche zeigten, daß beide Reaktionsarten möglich sind. Serpentin und SiO_2 -Gel waren nach 800 Stunden und bei 350° quantitativ in Talk umgesetzt und Serpentin mit soviel $n/10$ -HCl als der obigen Gleichung entspricht, ergab nach 280 Stunden einen Umsatz von etwa 20%. Da die Diagramme nichts besonderes Neues bringen, glauben wir von einer Wiedergabe derselben absehen zu können.

Im Anschluß an diese Versuche soll noch bemerkt werden, daß umgekehrt Talk mit MgO hydrothermal leicht in Serpentin umgewandelt werden kann.

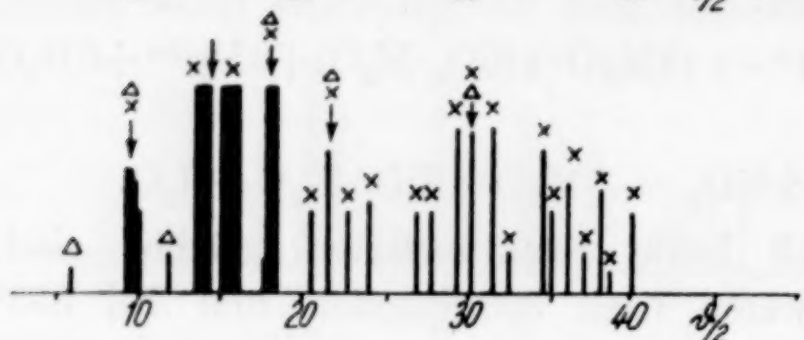
3. Die Reaktionen des synthetischen $MgSiO_3$, des Enstatits und des Bronzits

Synthetisches, durch Reaktion im festen Zustande erhaltenes $MgSiO_3$ hat sich bei 325° und 120 Atmosphären bereits nach 85 Stunden zum geringen Teil in Talk und Serpentin umgewandelt. Dies erkennt man aus dem Röntgenogramm Abb. 8b, im Vergleich mit der Ausgangssubstanz in Abb. 8a, und zwar an dem Auftreten der Linien bei $d/2 = 6$ mm (Serpentin); 12,5 mm (Serpentin); an der Verstärkung der Linie $d/2 = 9,5$ mm (Serpentin + Talk) und an der Verbreiterung der Linie $d/2 = 14,0$ mm (Talk). Die Reaktion ging aber dann nur noch in sehr geringem Maße weiter, denn nach 300 Stunden Reaktionsdauer war das Röntgenogramm völlig gleich geblieben (Abb. 8c). Daß tatsächlich Serpentin und Talk gebildet war, ist auch aus dem Wasserabbau in Abb. 9a zu ersehen, bei dem die Serpentinstufe bei 530° und die Talkstufe bei 790° auftritt. Bei der Auswertung der Abbaukurve zeigte sich weiter, daß wesentlich mehr Talk entstanden sein muß als Serpentin, denn Serpentin enthält etwa 12% H_2O , Talk nur 3—4% H_2O . Bei gleichen Teilen müßte daher die Serpentinstufe etwa dreimal so lang sein wie die Talkstufe. Die Reaktion verläuft also nicht nach einer einfachen Disproportionierung:

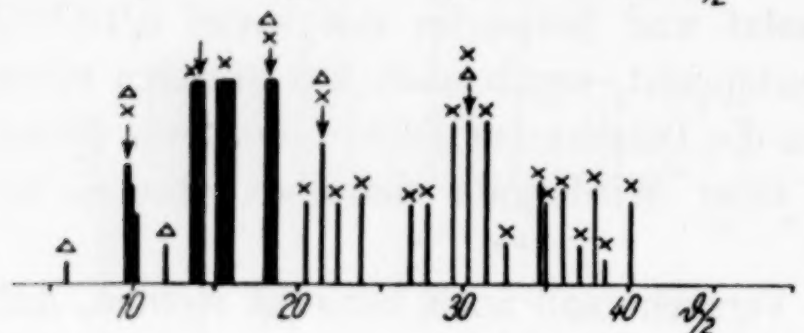




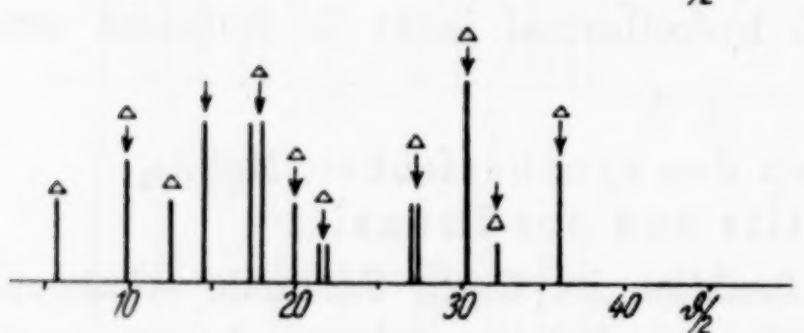
a) MgSiO_3



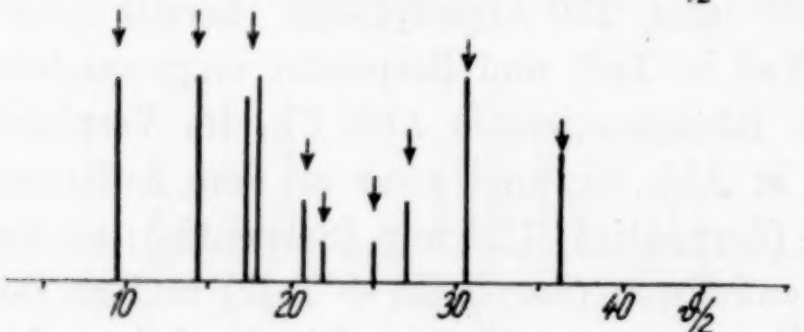
b) $\text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 325° ,
85 Std.



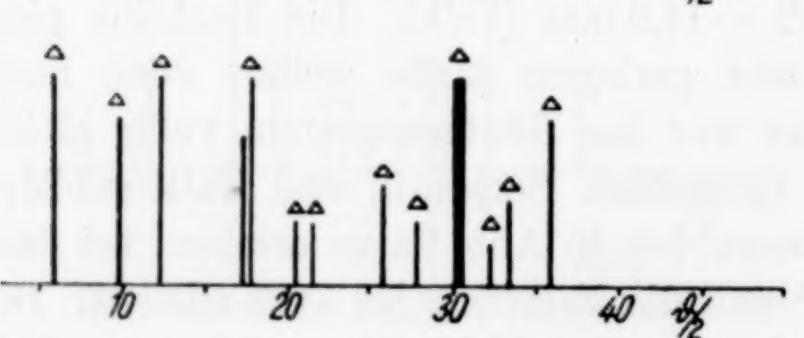
c) $\text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 325° ,
300 Std.



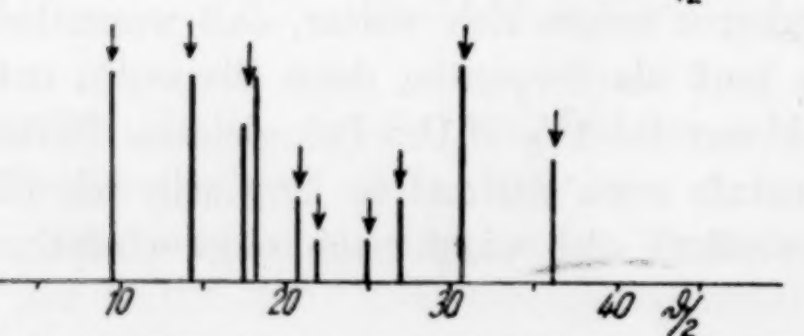
d) $\text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 350° ,
2000 Std.



e) $\text{MgSiO}_3 + \text{pH} = 6.2$,
 350° , 720 Std.



f) $\text{MgSiO}_3 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$,
 350° , 280 Std.



g) $\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 350° , 600 Std.

Abb. 8. (Die Linien des Metasilikats sind mit \times , die des Serpentin mit \triangle und die des Talks mit \downarrow bezeichnet)

sondern muß komplizierter sein. Wichtig ist noch die Tatsache, daß auch kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entsteht, denn beim Wasserabbau konnte dessen Stufe nicht festgestellt werden. Dadurch, daß aber mehr Talk als Serpentin im Reaktionsprodukt vorhanden ist, müssen auch Mg^{++} -Ionen entweder als solche im Wasser oder als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder irgendwie absorbiert vorhanden sein. Im Wasser konnten nur Spuren von Mg^{++} nachgewiesen werden. Die Mg^{++} -Ionen können daher nur in irgendeiner Form in der Mischung absorbiert vorliegen.

Um den Verlauf der beschriebenen Reaktion noch weiter verfolgen zu können, erhöhten wir die Temperatur wieder auf 350° . Dabei zeigte sich, daß bei 1000 Stunden bereits zum größten Teil die Umwandlung eingetreten ist und nach 2000 Stunden war sie vollkommen, wie es am Röntgenogramm, Abb. 8d und an der Wasserabbaukurve, Abb. 9b, zu erkennen ist.

Die Zusammensetzung des Produktes hat sich nicht geändert; wieder war Serpentin (Δ) und Talk (\downarrow) enthalten und letzteres im Überschuß. Wir sehen also, wie sich Metasilikat im Gegensatz zu Orthosilikat bei den angegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen schon durch Wasser allein umwandelt. Es erhebt sich jetzt die Frage, ob sich die chemische

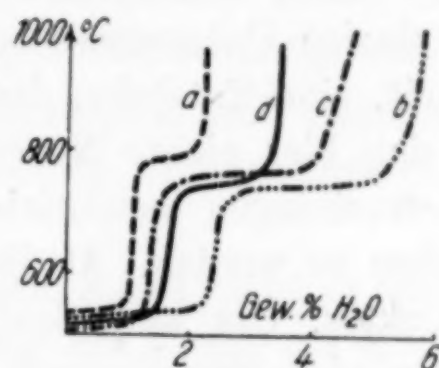


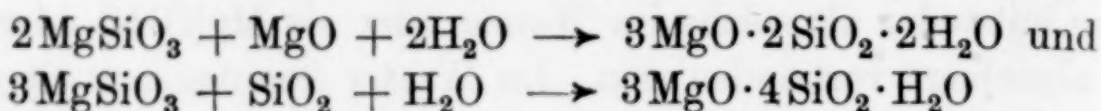
Abb. 9

- $a = \text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}, 325^\circ, 300 \text{ Std.}$
 $b = \text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}, 350^\circ, 2000 \text{ Std.}$
 $c = \text{MgSiO}_3 + \text{HCl}, 350^\circ, 800 \text{ Std.}$
 $d = \text{Enstatit} + \text{H}_2\text{O}, 350^\circ, 850 \text{ Std.}$

Zusammensetzung des entstehenden Reaktionsproduktes ändert, wenn man in Lösungen von verschiedener Wasserstoffionenkonzentration arbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind sehr klar. Durch Zugabe von H-Ionen wird der Prozentsatz an Serpentin verringert, erkennbar an dem Wasserabbau, Abb. 9c (zu vergleichen mit Abb. 9b), und wenn die Möglichkeit besteht, daß sich noch gerade soviel Mg^{++} herauslösen kann, wie dem Verhältnis des Talks entspricht, so entsteht dieser bereits vollständig rein. In einer Lösung vom $\text{pH} = 6,2$ (Acetatpuffer) war ebenfalls nach 600 Stunden reiner Talk zurückgeblieben (vgl. Röntgenogramm in Abb. 8e). Dagegen ergab sich sowohl in einer basischen Pufferlösung vom $\text{pH} = 9,2$ (NaHCO_3) als auch mit $1/10 \text{ n-NaOH}$ als Reaktionsprodukt dasselbe wie mit H_2O , d. h. Serpentin und Talk (die Röntgenogramme sind gleich Abb. 8d). Nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer, denn nach 350 Stunden war das Ausgangsmaterial vollständig verbraucht. Wir

sehen also bereits, daß MgSiO_3 wesentlich leichter umwandelbar ist als Mg_2SiO_4 .

Da Serpentin mehr MgO , Talk mehr SiO_2 als das Metasilikat enthält, mußte versucht werden, beide gemäß den Gleichungen:



zu synthetisieren. Auch diese Reaktion verlief verhältnismäßig rasch. Metasilikat und Magnesiumoxyd hatte sich bei der hydrothermalen Behandlung bei 350° nach 280 Stunden in Serpentin umgewandelt. Entsprechend hatte Metasilikat und SiO_2 Talk ergeben. Die Diagramme 8f und 8g zeigen beide Umwandlungen eindeutig.

Die natürlichen Mineralien, Enstatit (MgSiO_3) und Bronzit ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$) verhalten sich genau so, wie das synthetische Material. Der einzige Unterschied besteht in der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit, eine Tatsache, die wir auch schon beim Olivin feststellten. Da sich hier nichts Neues ergab, brauchen auch nicht die ganzen Untersuchungen beschrieben und die Röntgendiagramme wiedergegeben zu werden. Als Beispiel sei nur die Wasserabbaukurve eines Produktes, das aus Enstatit und reinem Wasser bei 350° und 850 Stunden Reaktionszeit entstanden war, in Abb. 9d aufgezeichnet. Der Vergleich mit Abb. 9b der entsprechenden Kurve aus synthetischem MgSiO_3 zeigt, daß in der Mischung noch nicht soviel Serpentin und Talk vorhanden ist.

Reaktionsweise

Die Bildung von Serpentin und Talk konnte, wie in dem Vorhergehenden geschildert ist, auf den verschiedensten Wegen erreicht werden. Es erhebt sich die Frage, ob man über die Reaktionsweise sich ein klares Bild machen kann. Dazu ist es notwendig, die gefundenen Tatsachen in folgenden Gleichungen kurz zusammenzustellen:

1. a) $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{aq} \rightarrow \text{Serpentin}$
 b) $3\text{MgO} + 2\text{SiO}_2 + \text{aq} \rightarrow \text{Serpentin}$
 c) $1\text{MgO} + 1\text{SiO}_2 + \text{aq} \rightarrow \text{Serpentin} + \text{Talk}$
 d) $3\text{MgO} + 4\text{SiO}_2 + \text{aq} \rightarrow \text{Talk}$
2. a) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{aq} \rightarrow \text{keine Reaktion}$
 b) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{sehr wenig Serpentin}$
 c) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2\text{-Gel} \rightarrow \text{Spuren von Talk}$
 d) $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Serpentin}$
 e) $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{Serpentin} + \text{Talk} \rightarrow \text{Talk}$

3. a) Serpentin + SiO_2 -Gel \rightarrow Talk
 b) Serpentin + H^+ \rightarrow Talk
 4. Talk + MgO + aq \rightarrow Serpentin
 5. a) MgSiO_3 + H_2O \rightarrow Serp. u. Talk (letzterer mehr)
 b) MgSiO_3 + OH^- \rightarrow Serp. u. Talk (letzteres mehr)
 c) MgSiO_3 + H^+ \rightarrow Talk
 d) MgSiO_3 + MgO \rightarrow Serpentin
 e) MgSiO_3 + SiO_2 \rightarrow Talk

Mit Ausnahme des einen Versuches, bei dem wir Olivin bzw. reines Mg-Orthosilikat mit Wasser behandelten, führen alle angegebene hydrothermalen Reaktionen zum Ziel. Serpentin und Talk lassen sich aus den Oxyden synthetisieren, sie bilden sich in der verschiedensten Weise aus Ortho- und Metasilikat und können außerdem verhältnismäßig leicht ineinander umgewandelt werden.

Bei der Aufklärung der Reaktionsweise müssen noch verschiedene Tatsachen berücksichtigt werden. So können wir aus unseren Versuchen folgendes ersehen:

1. Die Bildung von Talk oder Serpentin hängt nicht so sehr von dem pH selbst, sondern vielmehr von der Menge der H^+ -Ionen in der Reaktionszone des Olivins ab.
2. Olivin geht über ein amorphes Produkt in Serpentin und Talk über.
3. Metasilikat gibt mit Wasser nicht gleiche Mengen von Serpentin und Talk, sondern letzterer ist im Überschuß im Reaktionsprodukt vorhanden.

Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, daß

4. der natürliche Serpentin oft als Pseudomorphose nach Olivin vorkommt.

Allgemein kann eine hydrothermale Reaktion auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen vor sich gehen. Einmal kann es sich um Vorgänge handeln, die über die flüssige Phase verlaufen, indem sämtliche Reaktionspartner entweder als Ionen oder als Kolloide — und sei es nur in Spuren — in Lösung gehen und dort zur Reaktion kommen. Andererseits kann die Umsetzung an der Grenzfläche Fest-Lösung vonstatten gehen, wobei die festen Stoffe entweder kristallin oder als Gel vorliegen können. Ist das letztere der Fall, dann wird man sich die Reaktion am einfachsten als solche zwischen den vom Gel adsorbierten Ionen oder Molekülen und diesem selbst vorzustellen haben.

Die Bildung von Talk oder Serpentin aus echten oder kolloiden Lösungen ist ohne weiteres denkbar und in der Natur auch da möglich, wo Mg^{++} -Ionen mit Kieselsäurelösungen zusammentreffen. In diesem Zusammenhang möge an die Bildung von Serpentin bei der Einwirkung kieselsäurehaltiger hydrothermalen Wässer auf Dolomit erinnert werden. Bei unseren Versuchen kann die Bildung der beiden Hydrosilikate aus den Oxyden in dieser Weise vor sich gehen. Außerdem können wir nach diesem Schema die Umwandlung von Olivin oder reinem Orthosilikat oder auch die der verschiedenen Metasilikate in alkalischen Lösungen erklären. Es werden die Silikate, wenn auch langsam, unter primärer Bildung von $Mg(OH)_2$ und $SiO_4^{''''}$ zersetzt, wodurch, wie bei der bereits erwähnten Synthese aus den Oxyden, die Möglichkeit zur Entstehung eines Hydrosilikates gegeben ist.

Alle anderen Umsetzungen, also die restlichen Reaktionen der Ortho- und Metasilikate, sowie die Umwandlungen der Hydrosilikate untereinander, sind nur auf die zweite Art erklärbar.

So werden beim Orthosilikat durch die H^+ -Ionen von der Oberfläche her Mg^{++} -Ionen herausgelöst, wodurch zunächst ein Gel entsteht, dessen Gerüst entweder aus Kieselsäure, in dem auch noch die SiO_4 -Tetraeder vorhanden sein werden, oder vielleicht sogar schon aus einem unbekannten amorphen Hydrosilikat besteht. Jedenfalls wird dieses Gel noch Mg^{++} -Ionen absorbiert haben. Diese amorphe Substanz, dessen äußere Form ohne weiteres die des früheren Kristalls sein kann — wodurch die Pseudomorphosen in der Natur ihre Erklärung finden — wird dann je nach der Menge der adsorbierten Mg^{++} -Ionen zu Serpentin oder Talk oder zu beiden kristallisieren. Die Menge dieser adsorbierten Ionen hängt natürlich von der Menge der H^+ -Ionen ab. Ob aber die Talkbildung stets über Serpentin verläuft, kann aus unseren Versuchen nicht genügend klar abgelesen werden. Denn es kommt dabei nicht allein auf das Verhältnis der Mg^{++} -Ionen zu SiO_2 , sondern sicher auch auf die Keimbildungsgeschwindigkeit an, worüber wir in diesem Falle noch nichts aussagen können. Sicher ist jedoch, daß in der Natur bei der Talkbildung oft der Umweg über den Serpentin eingeschlagen wird.

Entsprechend kann man sich die Hydratisierung des Metasilikats vorstellen. Auch hier wird die Reaktion über eine amorphe Zwischen substanz gehen, wenn auch dies mit Sicherheit aus unseren Aufnahmen nicht hervorgeht. Da die Metasilikate aus SiO_4 -Ketten aufgebaut sind und daher wahrscheinlich das Gel auch diese Ketten-

struktur besitzen wird, ist der Weg zum Serpentin oder Talkkristall viel einfacher zu verstehen als bei den Orthosilikaten mit ihren einzelnen SiO_4 -Tetraedern. Es ist dabei ja nur nötig, daß sich die Einzelketten zu Doppelketten oder zu ganzen Ebenen zusammenlegen, dann haben wir bereits den Grundkörper für Serpentin bzw. Talk. Und damit kann man auch die außerordentlich leichte Bildungsweise zweier verschiedener Hydrosilikate durch so unterschiedliche Reaktionen erklären, denn wir können ja das Metasilikat nicht nur in saurer Lösung umwandeln, sondern auch bei Gegenwart von SiO_2 oder von MgO oder von H_2O allein. Auch die merkwürdige Tatsache, daß bei der Reaktion mit reinem Wasser mehr Talk als Serpentin gebildet wird, läßt sich jetzt leichter verstehen. Bei der heterogenen Reaktion wird das Gel an verschiedenen Stellen verschiedene Mengen von Mg^{++} -Ionen enthalten. Bilden sich jetzt nach dem Verhältnis von $\text{Mg}^{++} : \text{SiO}_2$ Kristallkeime von Talk oder Serpentin, so kann an irgendeiner Stelle, an der mehr Mg^{++} sitzt als der Formel des Serpentin entspricht, dieses zunächst in den fehlerhaften Serpentin kristall irgendwie mit aufgenommen werden, wodurch es der Reaktion entzogen wird.

Auch die verschiedenen Arten der Umwandlung von Serpentin in Talk und umgekehrt müssen an der Phasengrenze fest-flüssig vor sich gehen. Sei es nun, daß durch H^+ -Ionen ein Teil des Mg^{++} aus dem Serpentin herausgelöst wird oder ob SiO_2 auf Serpentin einwirkt, oder ob sich Talk mit MgO umsetzt, immer wird durch Atomumlagerung das andere Gitter aufgebaut. Daß dabei Zwischenstufen mit höherer Fehlordnung auftreten, braucht nicht noch einmal besonders erwähnt zu werden, es muß aber durchaus nicht stets der amorphe Zustand sein.

Damit können wir uns schon ein recht klares Bild über die Entstehung des Serpentin und Talks machen. Bei der Serpentinbildung handelt es sich aber noch um die Fragen, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Arten, gewöhnlicher Serpentin oder Antigorit, entstehen. Eine erschöpfende Antwort hierüber können wir noch nicht geben. Es sieht jedoch so aus, als ob bei den Reaktionen, die lange genug gegangen sind, von denen wir also im Röntgenogramm scharfe Linien erhalten, die Struktur des Serpentin und nicht die des Antigorits vorliegt.

Sehr interessant ist noch die Tatsache, daß bei allen Versuchen weder Amphibol noch Meerschäum gefunden wurde. Die Bildungsbedingungen müssen daher andere sein, als die von uns angewandten.

Daß kein Amphibol entsteht, ist nach seiner Bildungsweise in der Natur auch zu erwarten. Denn seine Darstellung wird erst unter überkritischen Bedingungen möglich sein. Über die künstliche Bildung von Meerschaum lassen sich noch keine Vorhersagungen machen. Diese Fragen können also erst durch weitere Versuche, die geplant sind, beantwortet werden.

Zusammenfassung

Die Synthese von Talk und Serpentin aus den Oxyden gelang uns unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes von Wasser. Die hydrothermale Umwandlung von natürlichen und synthetischen Magnesiumortho- und Metasilikaten wurde in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen untersucht, wobei die Bildungsbedingungen weitgehend aufgeklärt werden konnten.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellte Röntgenapparatur.

Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1937.

Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXXIX.¹⁾

**Die Kaltbearbeitung von Eisen (III)-hydroxyden
und Eisen (III)-oxyden**

VON ALFONS KRAUSE und E. TUNDAK

Bei der Kaltbearbeitung von Metallen ändern sich, wie besonders aus den Untersuchungen TAMMANN's²⁾ hervorgeht, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften unter Beibehaltung des ursprünglichen Röntgenogramms, das in manchen Fällen schwach verbreiterte Linien zeigt. Nichtmetallische Stoffe sind in dieser Beziehung noch wenig erforscht. TAMMANN und JENCKEL³⁾ haben im Jahre 1930 wohl als erste über die Änderung der Farbe einiger nichtmetallischer Verbindungen durch Kaltbearbeitung berichtet und zugleich die Ergebnisse anderer Autoren in diesem Sinne gedeutet. Neuerdings hat KRÖGER⁴⁾ die Eigenschaftsänderungen, welche das Vanadiumpentoxyd bei der Kaltbearbeitung (durch Zerreiben usw.) erfährt, näher beschrieben. Es ist nun nach TAMMANN⁵⁾ keineswegs sicher, daß die durch Zerreiben hervorgerufene Farbänderung ohne weiteres als eine Wirkung der Kaltbearbeitung anzusehen ist. Hierzu bedarf es des Nachweises, daß beim Erhitzen des geriebenen Pulvers die ursprüngliche Farbe wiederkehrt bzw. sich wieder ändert. Nicht alle Pulver lassen sich aber unzersetzt erhitzen, so daß eine eindeutige Entscheidung in vielen Fällen auf Schwierigkeiten stößt, oder sogar unmöglich wird.

Farbänderungen der gelben Metaferrihydroxyde

Aus diesen Gründen ist es natürlich nicht leicht zu beweisen, ob die unter Umständen an den gelben Metaferrihydroxyden beobachteten Farbänderungen als Kaltbearbeitungseffekte zu deuten sind⁶⁾.

¹⁾ XXXVIII. Mitteil. vgl. A. KRAUSE u. B. NIKLEWSKI jun., Ber. dtsh. chem. Ges. (im Druck).

²⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde, Leipzig 1932, 164.

³⁾ G. TAMMANN u. E. JENCKEL, Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930), 245.

⁴⁾ C. KRÖGER, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 376.

⁵⁾ G. TAMMANN u. E. JENCKEL, l. c.

⁶⁾ Vgl. A. KRAUSE u. L. SKORUPSKA, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934), 381.

Da die gelben Eisen(III)-hydroxyde als gelbe Eisenockerfarben praktische Verwendung finden, sind jegliche Mißfärbungen, welche durch mechanische Beanspruchung der Pulver oder anderswie hervorgerufen werden, unerwünscht. Farbänderungen der gelben Metahydroxyde sind sowohl beim Zerpulvern als auch beim Eintrocknen¹⁾ derselben beobachtet worden. Wir glauben, daß die beim Eintrocknen auftretenden Erscheinungen noch am ehesten mit der Wirkung einer Kaltbearbeitung verglichen werden können. Im feuchten, frisch hergestellten Zustand sind die Goethithydrogele $[(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n]$ und die γ -Hydroxyde hellfarbig²⁾. Trocknen sie bei Zimmertemperatur auf einem Uhrglas langsam ein, so werden sie, wenn das meiste Wasser schon verdunstet ist, deutlich dunkler, um nach völligem Austrocknen wie zu Anfang wieder hellfarbig zu werden. Der Vorgang ist reversibel; man kann die lufttrocknen Hydroxyde im gepulverten oder ungepulverten Zustand wieder mit Wasser befeuchten und nochmals an der Luft trocknen lassen, wobei der gleiche Farbwechsel auftritt.

Auch beim Zerpulvern werden Farbänderungen hervorgerufen, falls man die gelben, übrigens weichen Metahydroxyde im lufttrocknen Zustand in einer Reibschale etwas länger und eingehender mit der Hand zerreibt. Speziell empfindlich in dieser Hinsicht ist das „plastische und fette“ $\gamma\text{-FeOOH}$, welches mitunter schon beim kräftigen Aufstoßen mit dem Pistill oder deutlicher beim Reiben und leichten Pressen an den Wandungen des Porzellanmörsers sehr dunkel, ja fast schwarz wird, indem es dabei — wenn nur genügend Substanz in der Reibschale vorhanden ist — wie in dünnen geformten Blättchen anlegt oder anbäckt und dann — beim weiteren Reiben — teilweise abfällt. Schabt man das dunkelfarbige Reibgut von den Wandungen des Mörsers ab und zerreibt es nochmals, aber sehr leicht und vorsichtig, so bekommt man, da unter der dunklen Oberfläche der erwähnten Blättchen noch unverändertes Hydroxyd vorhanden ist, ein hellerfarbenedes Pulver mit nicht ganz derselben ursprünglichen Eigenfarbe des $\gamma\text{-FeOOH}$. Ob man diese Farbänderungen als Kaltbearbeitungseffekte ansehen darf, sei dahingestellt.

¹⁾ A. KRAUSE u. W. BUCZKOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931), 144.

²⁾ Die Goethithydrogele sind hellgelb mit grünlicher Nuance bis weißlich-gelb, die γ -Hydroxyde gelb-rotstichig. Über ihre Herstellung vgl. A. KRAUSE, Kolloid-Z. **72** (1935), 18.

Starkes Zerreiben von Goethit und γ -Hydroxyd

Zerreibt man die gelben Metahydroxyde bzw. -oxydhydrate¹⁾ sehr stark und anhaltend, so finden tiefere und nicht reversible Veränderungen statt, indem dabei Eisen (III)-oxyde entstehen. Solche Versuche haben bereits v. WEIMARN und HAGIWARA²⁾ mit dem Goethit $[(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n]$ sowie BAUDISCH und WELO³⁾ mit dem $\gamma\text{-FeOOH}$ ausgeführt, wobei BAUDISCH und WELO das entstehende $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ röntgenographisch identifiziert haben. Wir konnten diese Ergebnisse durchaus bestätigen und mit eigenen Beobachtungen vervollständigen.

Für diese Zwecke bedienten wir uns mit Vorteil des maschinellen Zerreibens und benutzten hierzu eine Bohrmaschine mit elektrischem Antrieb⁴⁾, an welcher statt des Bohrers ein Pistill aus Achat in senkrechter Lage befestigt war. Die Substanz ($\sim 0,2$ g) befand sich in der Achatreibschale (oberer Durchmesser 5 cm), welche in der hohlen Hand gehalten wurde und von unten her an das sich schnell drehende⁵⁾ Pistill herangehoben und mit ihm in Berührung gebracht wurde. Besonders wirksam war das Zerreiben mit der Kante des Pistills. Mehrere solcher Proben wurden vermischt und für weitere Untersuchungen verwendet, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind.

Die destruktive Wirkung war infolge der überaus starken mechanischen Beanspruchung bedeutend; schon nach 5 Minuten langem Reiben war der Goethit zum großen Teil in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergegangen. Das betreffende DEBYE-SCHERRER-Diagramm zeigte außer den Interferenzen des α -Hydrats deutlich die Linien des α -Oxyds. Je länger das Zerreiben dauert, desto mehr Oxyd entsteht; das 20 Minuten behandelte Präparat war — nach dem Röntgenbefund zu urteilen — ein praktisch reines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, allerdings mit verbreiterten Linien. Im Verlauf dieser Umwandlung werden die oxydischen Produkte dichter, ferner zunehmend wasserärmer und dunkler, sowie — im Gegensatz zum Goethit — leichter löslich in

¹⁾ Wir verwendeten für diese Versuche den Goethit $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ nach J. BÖHM, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 212, sowie $\gamma\text{-FeOOH}$ aus Ferrocyanat nach A. KRAUSE, K. MORONIÓWNA u. E. PRZYBYLSKI, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 203.

²⁾ P. P. v. WEIMARN u. T. HAGIWARA, Kolloid-Z. **39** (1926), 129.

³⁾ O. BAUDISCH u. L. A. WELO, Naturwiss. **21** (1933), 593.

⁴⁾ Von der Universitäts-Intendantur in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

⁵⁾ Etwa 560 Umdrehungen in der Minute.

Tabelle 1
Starkes Zerreiben von Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Nr.	Art und Zeit des Zerreibens	Eigenschaften des Reibgutes					Röntgenographischer Befund
		Farbe	Schein- bare Dichte ¹⁾	% H ₂ O (Diff.)	Löslichkeit in kochender 1,4 n-H ₂ SO ₄		
					% Fe ₂ O ₃ unlöslich	% Fe ₂ O ₃ löslich	
1	Nicht bearbeitet	Hellgelb	0,50	10,8	75,2	24,8	Goethitgitter
2	2 Min.	Hellbraun	0,84	10,7	57,1	42,9	—
3	5 Min.	Rötlich braun	1,0	7,5	30,5	69,5	Goethitlinien und auch Linien des α-Fe ₂ O ₃
4	10 Min.	Etwas dunkler	1,0	5,0	24,2	75,8	—
5	20 Min.	Rotbraun	—	3,4	20,2	79,8	α-Fe ₂ O ₃ -Diagramm mit verbreiterten Linien
6	35 Min.	Rotbraun	—	3,5	28,0	72,0	—
7	50 Min.	Rotbraun	1,05	1,5	36,4	63,6	—
8	10 Min.	Dunkles	—	12,6	70,3	29,7	Goethitdiagramm
9	35 Min.	Schmutziggelb	0,70	10,6	71,2	28,8	

kochender $1,4\text{n-H}_2\text{SO}_4$ ²⁾. Ihre Löslichkeit ist um so größer, je länger sie gerieben werden, scheint aber bei dem 20 Minuten geriebenen Produkt ein Maximum zu erreichen. Es werden somit beim Zerreiben ganz ähnliche gitterzerstörende Effekte erzielt wie beim Erhitzen des lufttrocknen Goethits, wenn auch in nicht so starkem Maße. Unter den aktiven, z. T. sogar amorphen Vertretern (Oxyd - Zwischenmodifikationen) der seinerzeit untersuchten³⁾ Versuchsreihe wurde bei dem einstündig auf 260° erhitzten Präparat sogar eine praktisch vollständige Löslichkeit in kochender $1,4\text{n-H}_2\text{SO}_4$ beobachtet, während die niedriger und höher erhitzten Oxyde schwerer löslich waren.

¹⁾ Scheinbare Dichte bezogen auf diejenige des Orthohydroxyds = 1.

²⁾ 0,2 g Substanz + 100 ccm $1,4\text{n-H}_2\text{SO}_4$ und 20 Minuten Kochdauer.

³⁾ A. KRAUSE, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **41** (1935), 337; A. KRAUSE u. H. KRACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936), 2708.

Allerdings hatten die Vertreter dieser Oxydreihe eine viel kleinere scheinbare Dichte als die durch Zerreiben des Goethits gewonnenen „kompaktdispersen“¹⁾ α -Oxyde.

Das γ -Hydroxyd verhält sich beim Zerreiben insofern ähnlich, als es gleichfalls in α -Fe₂O₃ übergeht, dessen Menge mit der Reibdauer wächst. Die Präparate werden deshalb auch zunehmend dunkler. Parallel damit sinkt ihre Silberbindungsfähigkeit²⁾ ganz beträchtlich. Beachtenswert ist, daß das 10 Minuten lang bearbeitete Präparat diese Fähigkeit noch besitzt, woraus zu folgern ist, daß es noch ein wenig unzersetztes γ -FeOOH enthält, obwohl sein Röntgenogramm nur die Linien des α -Fe₂O₃ aufweist³⁾. Auch γ -Fe₂O₃ ist vorhanden; seine Menge ist ebenfalls gering und daher röntgenographisch nicht nachweisbar, sondern nur an den schwach ferromagnetischen Eigenschaften des zerriebenen Produktes zu erkennen. Daraus ist übrigens zu schließen, daß die beim starken Zerreiben erzielten Effekte nicht allein auf lokale Temperaturerhöhungen zurückzuführen sind. Denn sonst müßte infolge Entwässerung des γ -FeOOH wenigstens zu Anfang des Reibens viel γ -Fe₂O₃ entstehen, was jedoch nicht der Fall ist. Bedeutenden Einfluß hat aber der hohe Druck, dem die Präparate während der Bearbeitung ausgesetzt sind, weswegen ihre scheinbare Dichte beträchtlich zunimmt.

In den beiden Tabellen 1 und 2 finden sich auch Angaben vor, welche das Zerreiben des gepulverten α -Hydrats und des γ -Hydroxyds unter Wasser betreffen. Bei dieser Behandlung erwiesen sich die Präparate als ziemlich beständig. Sie wurden nur ein wenig mißfarbig (schmutzig), z. T. etwas wasserreicher und in einigen Fällen schwach ferromagnetisch. Wie die röntgenographische Prüfung dieser Präparate ergab, ändert der Goethit dabei sein Debyeogramm praktisch nicht. Das empfindlichere γ -FeOOH enthielt nach gleicher Behandlung Beimengungen von α -Fe₂O₃ und an zweiter Stelle auch γ -Fe₂O₃.

¹⁾ Der Ausdruck „kompaktdispers“ stammt von H. W. KOHLSCHÜTTER. Vgl. Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 45 und andere Arbeiten.

²⁾ Die Silberferritsynthese läßt sich auch mit lufttrocknen Eisen(III)-hydroxyden gut ausführen; vgl. A. KRAUSE, Kolloid-Z. 75 (1936), 290.

³⁾ Beimengungen von $\leq 10\%$ γ -FeOOH neben α -Fe₂O₃ lassen sich röntgenographisch nicht nachweisen. Aufnahmen und Versuche von Z. ERNST im hiesigen Institut. Die Auswertung von Röntgenaufnahmen erfordert also große Vorsicht.

Tabelle 2
Starkes Zerreiben von γ -FeOOH

Nr.	Art und Zeit des Zerreibens	Eigenschaften des Reibgutes							Röntgeno- graphischer Befund	Silberferrit- bildung $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$
		Farbe	Schein- bare Dichte	Ferro- magnetis- mus	$\% \text{H}_2\text{O}$ (Diff.)	Löslichkeit in kochender $1,4 \text{ n-H}_2\text{SO}_4$				
						$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ unlöslich	$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ löslich			
1	Nicht bearbeitet	{ Rotstichiges Gelb	{ 0,55	0	17,0	0	100	$\gamma\text{-FeOOH}$	1:1,2	
2	3 Min.) Mit d. Kante	Braun	0,90	Spur	9,5	4,7	95,3	— $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Diagramme Neben $\gamma\text{-FeOOH}$ auch Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1:2,3	
3	10 Min.) des Pistills	Dunkelbraun	1,10	Schwach	3,5	9,9	90,1		1:8,2	
4	15 Min. unter Wasser	{ Dunkler als Nr. 1	{ 0,80	Deutlich	20,1	4,5	95,5		1:1,3	

Kaltbearbeitung von α -Fe₂O₃

Wir verwendeten für diese Versuche das dunkelbraune violettstichige α -Fe₂O₃ in Pulverform, welches durch ziemlich kräftiges und mehrstündiges Glühen (≥ 3 Stunden) des röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxyds [A 1¹⁾] hergestellt wird. Das Oxyd kristallisiert („entglast“) unter Verglimmen sehr gut²⁾ und hat zum Unterschied von anderen geglühten künstlichen Ferrioxiden eine große scheinbare Dichte und ist auch in Säuren verhältnismäßig am schwersten löslich³⁾. Beim starken maschinellen Zerreiben ändern sich nun seine Eigenschaften ganz außerordentlich, und zwar handelt es sich hier um Kaltbearbeitungseffekte³⁾. In charakteristischer Weise nimmt beim Reiben die Löslichkeit der Oxyde in kochender 1,4 n-H₂SO₄ mehr und mehr zu, eine Eigenschaft, die auffallend an den besserlöslichen harten Zustand der Metalle erinnert. Auch die violette Farbe verschwindet mit der Reibdauer und geht in eine etwas hellere, rötlichbraune über, wobei man an die ebenfalls besser

¹⁾ Orthoferrihydroxyd (A 1) durch Fällen einer Lösung von 5 g FeCl₃ · 6H₂O in 100 cm³ Wasser mit 15 cm³ einer 25% igen NH₃-Lösung bei etwa 20°.

²⁾ Vgl. A. KRAUSE u. H. KRACH, Ber. deutsch. chem. Ges. **69** (1936), 2708.

³⁾ Vgl. auch die Versuche von A. LEWANDOWSKI.

Tabelle 3
Kaltbearbeitung des α -Fe₂O₃

Art und Zeit des Zerreibens	Eigenschaften des Reibgutes					
	Farbe	Schein- bare Dichte	% H ₂ O (Diff.)	Löslichkeit in kochender 1,4 n-H ₂ SO ₄		Röntgeno- graphi- scher Befund
				% Fe ₂ O ₃ unlöslich	% Fe ₂ O ₃ löslich	
Nicht bearbeitet	Dunkel-violett- stichig	1,41	0—0,2	94,0	6,0	α-Fe ₂ O ₃ - Dia- gramm
3 Min. } Mit d.Kante	Dunkelbraun, rötlich	1,49		75,5	24,5	
10 Min. } des Pistills		1,48		70,6	29,4	
20 Min. }		1,48		65,6	34,4	
20 Min. wie Nr. 4, dann 1 Std. geglüht		Etwas dunkler wie zuvor		1,65	79,7	

löslichen¹⁾, rotfarbigen und aktiven Eisen(III)-oxyde erinnert wird, die beim Erhitzen des lufttrockenen Goethits erhalten werden. Allerdings haben letztere nicht einmal $\frac{1}{2}$ so große scheinbare Dichte wie unsere kaltbearbeiteten Oxyde. Trotz der markanten Unterschiede zeigten alle das normale Röntgenogramm des α -Fe₂O₃. Selbst bei dem 20 Minuten und 30 Minuten geriebenen Ferrioxyd waren bestimmte Merkmale, wie eine eventuelle Verbreiterung gewisser Linien, schwer zu entdecken. Eine Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Beim Zerreiben werden die kristallinen Monone (Primärteilchen) des α -Ferrioxys zertrümmert; sie werden also kleiner und daher leichter löslich²⁾. Diese kleineren Primärteilchen sind aber immer noch groß genug, um ein normales Röntgenbild zu geben. Falls man sie noch weiter zerkleinerte, so würde ihr Röntgen-
diagramm linienverbreitert und schließlich sogar amorph werden. Es kommt offenbar darauf an, in welchem Maße (wie stark) der betreffende Körper kaltbearbeitet wird und ob er sich leicht oder schwer kaltbearbeiten läßt. Wie eingangs erwähnt wurde, sind derartige Unterschiede auch bei den kaltbearbeiteten Metallen beobachtet worden³⁾. Im extremen Fall können auch sie amorph werden,

¹⁾ A. KRAUSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., l. c. A. KRAUSE u. H. KRACH, l. c. Die rotfarbigen α -Eisen(III)-oxyde, die beim Glühen des Goethits entstehen, sind in kochender 1,4 n-H₂SO₄ bedeutend besser löslich als die violettstichigen, durch Glühen des Orthoferrihydroxyds gewonnenen. In 32,5% iger HNO₃ bei 20° sind beide Oxydtypen — wie übrigens alle orthohydroxydfreien α -Ferrioxys — unlöslich.

²⁾ Eine bessere Löslichkeit läßt auf kleinere Primärteilchen (Monone) schließen; eine größere scheinbare Dichte deutet auf größere Sekundärteilchen (Polyone) hin. Vgl. A. KRAUSE u. H. KRACH, l. c. und frühere Arbeiten.

³⁾ G. TAMMANN, l. c.

wofür eine stark polierte Metalloberfläche ein gutes Beispiel ist. Im Gegensatz zu dieser Auffassung nimmt TAMMANN¹⁾ an, daß bei der Kaltbearbeitung eine Änderung in den Atomen selbst vorgeht. Diese Annahme scheint nicht notwendig zu sein, um die Eigenschaftsänderungen kaltbearbeiteter Oxyde zu erklären. Es ist vielmehr damit zu rechnen, daß die infolge starken Zerreibens bewirkte Zertrümmerung der Primärteilchen durch Bildung von Rissen verursacht wird²⁾. Infolge dieser Rißbildung sind die neuen kleineren Primärteilchen, vor allem aber die in der Nähe der Risse befindlichen Randatome mehr oder weniger gegen ihre alte Lage verschoben worden. Es ändern sich daher die Abstände zwischen gewissen Fe- und O-Atomen (bzw. -Ionen) im Gitter, so daß ihre äußeren Elektronenschalen eine andere Gestalt annehmen als zuvor, womit man die aktiven Eigenschaften solcher Ferrioxye gut erklären kann. Meist handelt es sich hierbei um sehr subtile konstitutions-chemische Veränderungen des Kristallgitters³⁾, welche sich der röntgenographischen Beobachtung entziehen⁴⁾ und nur chemisch nachweisbar sind⁵⁾. Erst bei stärkerer Kaltbearbeitung wird, da immer mehr Risse entstehen, der Ordnungszustand des Gitters sich mehr und mehr verschlechtern, wobei auch die Primärteilchen kleiner werden.

Glüht man die kaltbearbeiteten Oxyde im Porzellantigel, so „erholen“ sie sich, indem sie in kochender 1,4 n-H₂SO₄ wieder schwerer löslich und auch dunkelfarbiger werden; die Rekristallisation beginnt. Bei allen diesen Vorgängen ändert sich die scheinbare Dichte [bzw. die Sekundärteilchen (Polyone) sowie ihre Lage] nicht

¹⁾ G. TAMMANN, l. c.; Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 286.

²⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang die von G. TAMMANN u. E. JENCKEL (l. c.) erwähnten ROSE'schen Hohlkanäle im Kalkspat.

³⁾ In diesem Zusammenhang kann man mit Recht fragen, ob nicht im Grunde genommen jeder Kristall mit den Merkmalen einer Kaltbearbeitung belastet ist. Vgl. dazu die im Prinzip ganz ähnliche Auffassung von SMEKAL über Lockerstellen in Realkristallen und ihre innere Oberfläche im Sinne BALAREW's. [A. SMEKAL, Z. angew. Chem. **42** (1929), 489; D. BALAREW, Z. analyt. Chem. **96** (1934), 81]. Weitere Literatur vgl. J. A. HEDVALL, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe“ (Leipzig 1938), 135.

⁴⁾ Über modellmäßige Veranschaulichung solcher Lockerstellen im α -Fe₂O₃-Gitter, die als freie Valenzen gedeutet werden können, vgl. A. KRAUSE und H. KRACH, l. c.

⁵⁾ Die Prüfung der Ferrioxye durch Löslichkeitsbestimmungen in Säuren sowie durch ihre Fähigkeit der katalytischen H₂O₂-Zersetzung ist viel empfindlicher als die Röntgenanalyse. A. KRAUSE u. Mitarbeiter, l. c.

oder wenig, ein Beweis, daß „das Korn“ sowohl während der Kaltbearbeitung als auch während der Erholung praktisch gleich bleibt. Daraus folgt eindeutig, daß durch Kaltbearbeitung besonders die innere Oberfläche vergrößert wird, wogegen die äußere Oberfläche nicht viel zunimmt, und zwar deshalb, weil die zerteilten Primärteilchen nur durch Risse getrennt sind und daher ziemlich dicht beisammen bleiben. Es scheint demnach, als ob man in der Kaltbearbeitung ein Mittel hat, sogenannte kompaktdisperse Stoffe herzustellen, denen bekanntlich eine große innere Oberfläche eigen ist. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben wir übrigens auf die Beziehungen zwischen Kompaktdispersität und der Größe von Primär- und Sekundärteilchen aufmerksam gemacht¹⁾. Ein gutes Beispiel dafür ist unter anderen das schon mehrfach erwähnte, lufttrockene Orthoferrihydroxyd, welches röntgenographisch amorph und in Säuren leicht löslich ist, obwohl es eine unerwartet große scheinbare Dichte (in Pulverform) besitzt. Tatsächlich macht es in diesem Zustand den Eindruck, als ob es eine starke Kaltbearbeitung bereits durchgemacht hätte. Es wäre erwünscht, die amphoteren Metallhydroxyde unter diesen Gesichtspunkten näher zu prüfen. In diesem Zusammenhang gewinnt die Kaltbearbeitung als kolloidchemisches Problem weitere Bedeutung und neue Aussichten. Die Erscheinungen der Thixotropie²⁾ und ihre Deutung als Kaltbearbeitungseffekte dürften zu solchen Beispielen gehören.

Zusammenfassung

1. Farbbänderungen, welche die gelben Metaferrihydroxyde (bzw. -oxydhydrate) unter Umständen zeigen, können reversibel oder nicht reversibel sein.

2. Durch starkes maschinelles Zerreiben geht der Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und das $\gamma\text{-FeOOH}$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über, welches ziemlich dicht ist, jedoch durch eine gute innere Zerteilung sich auszeichnet. Das Röntgenogramm zeigt verbreiterte Linien.

3. Unter Wasser zerrieben, bleiben die beiden gelben Eisen(III)-oxyd/Wasserverbindungen praktisch stabil; nur das empfindlichere $\gamma\text{-FeOOH}$ bildet dabei etwas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und auch $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, das übrigens auch bei dem unter 2. genannten Vorgang entsteht.

4. Das dunkelbraune, violettstichige $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigt beim starken Zerreiben Kaltbearbeitungseffekte. Die scheinbare Dichte bzw. „das

¹⁾ A. KRAUSE u. Z. JANKOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 70 (1937), 1748.

²⁾ H. FREUNDLICH, Kapillarchemie II (1932), 612.

Korn“ bleibt dabei gleich, wogegen die Löslichkeit in kochender 1,4 n-H₂SO₄ bedeutend zunimmt, was auf eine Aufteilung der Primärteilchen durch Rißbildung hindeutet und einer verstärkten inneren Zerteilung entspricht. Die Röntgenogramme zeigen trotz dieser weitgehenden Veränderungen keine Linienverbreiterung, da offenbar eine bestimmte Primärteilchengröße (etwa 10^{-5} cm Durchmesser) nicht unterschritten wird. Nach dem Glühen werden die kaltbearbeiteten Oxyde infolge beginnender Rekristallisation wieder schwerer löslich, ohne daß ihre scheinbare Dichte sich dabei sehr ändert.

5. Es wird auf die Möglichkeit der Bildung von kompakt-dispersen Stoffen durch Kaltbearbeitung hingewiesen und ferner die kolloidchemische Bedeutung der Kaltbearbeitung besprochen.

Posen (Polen), Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1938.

Zur Hydratation und Dehydratation des Magnesiumsulfats und seiner Hydrate

Von K. H. IDE

Mit 10 Abbildungen im Text

Inhalt: A. Problemstellung und Methodik. — B. Frühere Versuche zur Ent- und Bewässerung von MgSO_4 -Hydraten. — C. Darstellung und Identifizierung der Hydrate als Ausgangs- und Vergleichsmaterial. — D. Bewässerung von wasserfreiem Magnesiumsulfat. — E. Bewässerung von Kieserit. — F. Entwässerung von Bittersalz.

A. Problemstellung und Methodik

Mit Hydratation ist hier die Wasseraufnahme („Bewässerung“) eines Kristalls an feuchter Luft, mit Dehydratation („Entwässerung“) seine Wasserabgabe in Luft gemeint.

Diese Vorgänge der Ent- und Bewässerung wasserhaltiger Kristalle sind schon lange bekannt und als „Verwittern“ z. B. am Glaubersalz bzw. als „Ausblühen“, z. B. am Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, geläufig. Seit einigen Jahrzehnten bemüht man sich um die Erforschung dieser Dinge, wozu eigens Methoden entwickelt wurden. Von diesen seien die wichtigsten mit einigen Beispielen aus der Literatur genannt:

- I. Gruppe: Ab- und Aufbaumethoden unter Einhaltung bestimmter Drucke und Temperaturen:
 - a) Hydrostaten zur Erzeugung definierter Wasserdampfdrucke (32).
 - b) Isobarer oder isothermer Abbau (20) (22) (23) (28).
- II. Gruppe: Methoden zur Ermittlung der Dynamik von Ent- und Bewässerung:
 - c) Dampfdruckbestimmungen (z. B. MÜLLER-ERZBACH; LESCOEUR u. a.).
 - d) Laufende Gewichtsbestimmungen zur Aufstellung einer Gewicht-Zeit-Abbildung. Verfeinerung dieses Verfahrens durch automatische Registrierung der Gewichtsänderungen (30) (33).
 - e) Analysen zur Wassergehaltsbestimmung.
 - f) Röntgenographische Methoden zur Ermittlung der Änderung der Kristallstruktur sowie der als Zwischenstufen auftretenden Hydrate (4) (31).
 - g) Bestimmung des Sorptionsvermögens gegenüber gelösten Farbstoffen (12) (14).

Unter den nach diesen Verfahren zu untersuchenden wasserhaltigen Stoffen beanspruchen diejenigen mit Kristallwasser im eigentlichen Sinne größtes Interesse; leider sind Ent- und Bewässerungsvorgänge bei ihnen wenig bekannt. Zu

ihnen gehören die hier untersuchten Hydrate des Magnesiumsulfats. Sie entsprechen z. B. der Klasse II bei NATTA (24) oder der Klasse III bei HACKSHILL und KIEFFER (9). Salze dieser Klassen sind dafür bekannt, daß ihr Wassergehalt einen bestimmten, meist ganzzahligen Molen entsprechenden Wert hat, das Wasser seine molekulare Einheit behält und im allgemeinen ihr Kristallgitter zusammenbricht, wenn sie das Kristallwasser verlieren. Zweckmäßig verwendet man nur für diese Stoffe den Ausdruck: Hydrate.

Solche Hydrate hat das Magnesiumsulfat in größerer Zahl. Sie sind z. T. sicher bekannt, z. T. wird ihre Existenz nur vermutet. Ob gittermäßige Zusammenhänge zwischen ihnen bestehen, wäre noch zu klären. Für die Anschauungen über ihre Bildungsbedingungen an feuchter Luft unter Ausschluß flüssigen Wassers würde die Aufdeckung solcher Zusammenhänge bedeutungsvoll sein.

Die Gründe für die Verwendung gerade des Magnesiumsulfats und seiner Hydrate für Ent- und Bewässerungsversuche seien kurz zusammengefaßt:

1. Das bei Raumtemperatur an der Luft beständige Hydrat mit dem höchsten Wassergehalt, Bittersalz, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gehört zu den Salzen (29), die nach Entwässerung das Kristallwasser an feuchter Luft vollständig wieder aufnehmen.

2. MgSO_4 nimmt unter diesen Umständen nicht mehr Wasser auf als dem Heptahydrat entspricht, ist also nicht hygroskopisch wie MgCl_2 .

3. In trockener Luft ist die Entwässerung der Hydrate schon bei Zimmertemperatur bis zum Monohydrat möglich, so daß mit dessen Wiederbewässerung ein vollständiger Pendelvorgang bzw. Kreislauf bei 20°C studiert werden kann.

4. BRÜLL (3) nimmt nach physikalisch-chemischen Überlegungen an, daß bei isobarem bzw. isothermem Abbau von Bittersalz unter bestimmten Verhältnissen die Hydrate mit 6, 4 und 1 H_2O der Reihe nach erhalten werden müssen. Mit geeigneten Verfahren (Pulvermethode) ist demnach zu ermitteln, welche Rolle die niederen Hydrate im Pendelvorgang nach 3. spielen.

5. Dem wasserfreien MgSO_4 ist eine starke Reaktionsfähigkeit mit anderen Sulfaten eigen. Für ein näheres Studium ist die Kenntnis des Verlaufs seiner Hydratation erforderlich (15).

Für die Untersuchungen wurden Methoden benutzt, die Salze isotherm und zugleich isobar ab- [vgl. oben unter b)] und aufzubauen [vgl. oben unter a)]. Die Geschwindigkeit wurde nach d) und e) gemessen, die kristallinen Phasen röntgenographisch identifiziert.

B. Frühere Versuche zur Ent- und Bewässerung von MgSO_4 -Hydraten

Die Zahl der bisher erschienenen Arbeiten über Hydratations- und Dehydratationsversuche an MgSO_4 -Hydraten ist nicht groß. Die Versuchsergebnisse jedoch sind nicht die gleichen.

Die ersten Angaben finden sich [nach GRAHAM(8)] bei SCHULZE(27). Nach ihm verdampfen aus Bittersalz im Exsikkator (mit P_2O_5 , H_2SO_4 , CaCl_2) bei Zimmertemperatur 6 Moleküle H_2O .

KRAFFT(19) hält äußerst fein gepulvertes Bittersalz bei Sommer-temperatur im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und stellt fest, daß es in 15 Stunden 6 Mol H_2O , bei zweistündigem Erhitzen auf 230°C alle 7 H_2O verliert.

TSCHERMAK(33) untersucht das Verhalten von Hydraten an trockener Luft. Er stellt am Bittersalz eine Hemmung in der Wasserabgabe bei 6 Mol H_2O fest.

GAUDEFROY(7) beobachtet, daß sich in trockener Luft auf Kristallflächen von Bittersalz Entwässerungsfiguren bilden. Die verschiedenen Figurentypen, die ein Kristall gleichzeitig haben kann, rühren von verschiedenen Subhydraten her.

JOHNSEN(16) entwässert Bittersalz bei 11 bzw. 14°C im Exsikkator mit CaCl_2 nur bis zum Hexahydrat.

RAKUSIN(25) beobachtet eine irreversible(!) Verwitterung von Bittersalz zu Hexahydrat an der Luft. Es soll der Nachweis erbracht werden, daß Bittersalz an der Luft nicht beständig sein kann, da seine „Wasserbelastung“ über 100% (bezogen auf MgSO_4) beträgt.

SEYEWETZ und BRISSAUD(29) stellen hingegen eine völlige Wiederaufnahme von thermisch entwässertem Bittersalz an feuchter Luft fest.

MIKULINSKI und RUBINSTEIN(36) gehen auf qualitativ gehaltene Vergleiche von MgSO_4 mit Soda aus.

Die Abweichungen in den Ergebnissen früherer Untersuchungen sind wohl auf Unterschiede in den Versuchsbedingungen zurückzuführen. Es scheint jedoch festzustehen, daß in gut getrockneter Luft von Raumtemperatur Bittersalz bis zum Monohydrat abgebaut und an feuchter Luft wiederbewässert werden kann.

Dabei erheben sich nun eine Reihe von Fragen. Es ist zu prüfen, in welcher Beziehung die Ent- und Bewässerung zu den Wasserdampfpartialdrücken der Luft stehen; ob die Größe des Dampfdruckgefälles eine Rolle spielt, ob die Geschwindigkeit des Ab- und Aufbaus einen Einfluß auf seinen Verlauf ausübt oder ob dieser Ablauf in allen Fällen der gleiche ist; ob z. B. der Abbau des Hepta-

hydrats zum Monohydrat mittelbar über andere Hydrate oder unmittelbar vor sich geht. Des weiteren muß versucht werden, genauere Vorstellungen über den Wasseraustausch des Kristalls mit der Luft zu gewinnen, z. B. wie die Wassermoleküle aus dem Kristall herausdiffundieren, ob sie als Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle zu gelten haben, wie sich die Gitterbruchstücke zu einem neuen Gitter ordnen; ob eine Rekristallisation anzunehmen ist, bis zu welcher Größe die Kristalle bei Hydratation wachsen können usw. — Es soll versucht werden, aus den Ergebnissen meiner Versuchsreihen eine Antwort auf diese Fragen zu erhalten.

Schon THOMSEN(34) stellte aus den Messungen der Lösungswärmen der Hydrate des Magnesiumsulfats fest, daß das erste Mol Wasser mit einer zwei- bis dreimal so großen Wärmetönung angelagert wird wie die folgenden. — Obwohl nun bei tiefen Temperaturen eine Entwässerung des Bittersalzes noch nicht versucht wurde, hat die Annahme, daß sie unterhalb bestimmter Temperaturen nicht mehr möglich ist, eine gewisse Berechtigung. — Abweichende Auffassungen werden z. B. von JOHNSEN(16) vertreten: „Jedenfalls ist es klar, daß man jedem Hydrat bei beliebiger Temperatur sein gesamtes Wasser entziehen kann, wenn man den Exsikkatorraum genügend trocken und genügend groß wählt“. — Beim Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der nach KAPUSTINSKI(17) als Hydrat mit einem Erdalkalium vielleicht anderes Verhalten zeigen könnte, nehmen NACKEN und FILL(23), S. 26 an, „... daß es eine solche ‚Entwässerungstemperatur‘ nicht gibt ...“.

C. Darstellung und Identifizierung der Hydrate als Ausgangs- und Vergleichsmaterial

Die Zahl der bis jetzt nachgewiesenen oder vermuteten Hydrate des MgSO_4 ist groß. Nach D'ANS(1) gibt es deren 13, nämlich MgSO_4 mit

$$12 - 8(?) - 7(\alpha \text{ und } \beta) - 6(\alpha \text{ und } \beta) - 5 - 4 - 3(?) - 2 - \frac{5}{4} \\ - 1 - 0 - \text{Mol H}_2\text{O}.$$

Von diesen kommen drei in der Natur vor: Monohydrat, Kieserit genannt, Heptahydrat, Bittersalz, Reichardtite oder Epsonit genannt (als Ausscheidung von Salzseen, Auswitterung von Gesteinen usw.) und untergeordnet auch Hexahydrat(35).

Vier Hydrate haben im System $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (fl.) ein stabiles Existenzfeld: 1, 6(α), 7(α) und 12.

Von VAN'T HOFF wurden durch Kristallisation in MgCl_2 -haltiger Lösung die Hydrate mit 7, 6, 5, 4, 2, $\frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$ in größeren Kristallen

dargestellt. Zum Teil wurde nach diesen Angaben verfahren und eine Anzahl von Kristallen gezüchtet, ausgehend entweder von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ „zur Analyse“ oder von „Magnesiumsulfat entwässert“ mit einem drei Molen entsprechenden Wassergehalt.

Für die Ent- und Bewässerungsversuche war es zweckmäßig, den Wassergehalt nicht in Molen, sondern in Prozenten auszudrücken, weil meist ein Gemenge verschiedener Hydrate vorlag. Nur für die chemisch, optisch und strukturell einheitlichen Einkristalle wird im folgenden die Bezeichnung „Mol H_2O “ verwendet. — Unter Wassergehalt soll stets die „Belastung“ des MgSO_4 -Anhydrids mit Wasser verstanden sein, also $x\% \text{H}_2\text{O}$ bezogen auf $\text{MgSO}_4 = 100$. So enthalten: Monohydrat 14,96% H_2O , Tetrahydrat 59,86% H_2O , Pentahydrat 74,83% H_2O , Hexahydrat 89,79% H_2O , Heptahydrat 104,76% H_2O unter Zugrundelegung der Molekulargewichte nach D'ANS(1).

Zur Erleichterung der Übersicht sind in den folgenden Abbildungen usw. diese Werte abgerundet auf 15, 60, 75, 90 und 105% H_2O , also ganze Vielfache von 15.

Durch Kristallisation aus wäßriger Lösung wurden nun folgende Hydrate gewonnen, deren Pulverdiagramme in Abb. 1 zusammengestellt sind:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (α) kristallisiert leicht aus reiner oder MgCl_2 -haltiger Lösung in rhombisch-bisphenoidischen Formen. Eine Wasserbestimmung ergab 104,76 H_2O . DEBYE-SCHERRER-Diagramm eines gepulverten Einkristalls vgl. Abb. 1 g.

$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildete sich [vgl. VAN'T HOFF (13)] in MgCl_2 -haltiger MgSO_4 -Lösung bei 25° C über H_2SO_4 unter Aufzehrung der zuerst ausgeschiedenen Bittersalzkristalle. Wassergehalt etwas höher als der theoretische Wert 89,8. Brechungsexponenten übereinstimmend mit D'ANS 1,45 bis 1,42. Monokline Symmetrie. (Abb. 1 f.)

$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kristallisierte nach einigen Wochen aus einer wäßrigen Lösung von Magnesium sulfuricum siccum in rhombischen Kristallen. Wassergehalt etwa 2% höher als der theoretisch zu erwartende von 59,86, verursacht durch anhaftende Verunreinigungen durch höhere Hydrate, die auch u. d. M. leicht erkannt werden konnten. Doppelbrechung schwach. Brechung übereinstimmend mit D'ANS(1): 1,490—1,497. Pulverdiagramm Abb. 1 d.

Bei vielen anderen Versuchen, niedere Hydrate zu erhalten, wirkte sich das ungewollte Auftreten von Bittersalz störend aus. Dagegen konnte, ähnlich dem in Patent DRP. 590582 der Kafa

(Herstellung von Magnesiumsulfatmonohydrat) beschriebenen Verfahren, durch Einfließenlassen heißer MgSO_4 -Lösung in heiße konzentrierte MgCl_2 -Lösung ein Kristallpulver gewonnen werden, das einen Wassergehalt von durchschnittlich 22 % H_2O hatte.

Mikroskopisch wurden neben feinkörnigem Material etwa 0,01 mm große Kristalle beobachtet mit den Br.-Exp. 1,51 bis 1,54. Danach müßten sie das Fünftelhydrat (vgl. D'ANS) v. T. HOFF's sein. Eine Abtrennung war infolge der Kleinkörnigkeit nicht möglich. Unter dem Vorbehalt, daß auch die Verunreinigungen darin auftreten, wird das zugehörige Pulverdiagramm in Abb. 1 c wiedergegeben.

$\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ Kieserit ist, besonders in größeren Kristallen

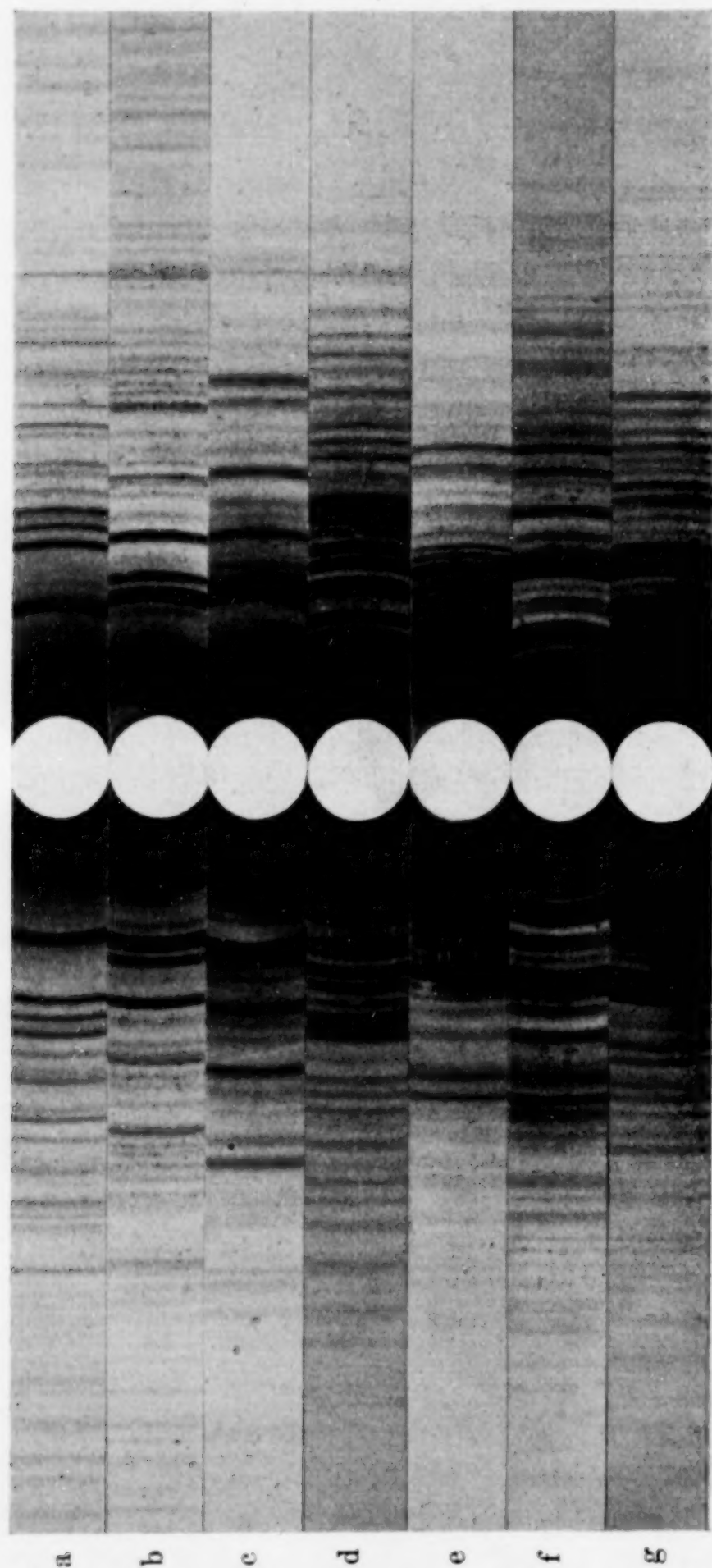


Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einiger Hydrate des Magnesiumsulfats. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Kameradurchmesser = 76,7 mm

schwer darzustellen. Daher wurde natürlich vorkommender Kieserit (Wathlingen) verwendet. Wasserbestimmung 15 % H_2O . Br.-Exp. übereinstimmend mit D'ANS. Pulverdiagramm Abb. 1 b.

MgSO_4 (Anhydrid) ist aus den Hydraten nur nach Erhitzen auf über 200°C erhältlich. Geglühtes MgSO_4 hatte die Br.-Exp. etwa 1,55—1,58 (15). Kieserit, auf 400°C erhitzt und entwässert, zeigte stark verminderte Brechung und Doppelbrechung. Wichtig ist die Beobachtung, daß nach der einheitlichen, nur schwach undulösen Auslöschung zu urteilen, noch Einkristalle vorliegen konnten. Nach kurzem Erhitzen auf 900°C stiegen die Werte der Br.-Exp. auf die oben genannten Zahlen an. — Bemerkenswert ist noch, daß die Pulverdiagramme aller Anhydride der Hydrate keine Verschiedenheiten zeigten. Vgl. Abb. 1a.

D. Bewässerung von wasserfreiem Magnesiumsulfat

Die Versuche wurden unter normalem Luftdruck bei 20°C teils im Hydrostaten (mit etwa 75 % Feuchtigkeit), teils an der Luft ausgeführt. Die Einwaage des Anhydrids erfolgte in Uhrgläsern, die zum Schutz gegen Wasseraufnahme während der Wägung mit einer Glasscheibe bedeckt wurden. Die eingewogene Menge blieb jeweils auf 0,05—0,1 g beschränkt, um alle Teilchen möglichst gut mit der Luft in Berührung zu halten.

Die Wasseraufnahme während der Versuchsdauer wurde durch halb-, ein- oder zweistündliche Wägungen bestimmt und in einem Schaubild als Funktion der Zeit aufgetragen. Es zeigte sich, daß nicht nur die Durchschnittsgeschwindigkeit, sondern auch die Kurvenform sich von Probe zu Probe ändert. Da wasserfreies MgSO_4 als Ausgangsmaterial nicht aus wäßriger Lösung darstellbar ist, sondern durch Entwässerung der Hydrate bei höherer Temperatur gewonnen werden muß, ist eine Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren des MgSO_4 zu erwarten. Korngröße und Kornoberfläche als Maß der Reaktions- bzw. Wasserbindefähigkeit sind verschieden, je nachdem ob MgSO_4 aus einem Hydrat durch Aufschmelzen unter Atmosphärendruck und Entwässerung über 200°C , oder durch Vakuumentwässerung unter Vermeidung von Laugenbildung, oder durch Weitererhitzen des Anhydrids bis zum Schmelzpunkt (1155°) (1) zur Verwendung gelangt.

Es war nun nicht meine Absicht, Vollständigkeit der systematischen Untersuchungen zu erreichen, da die Ermittlung der kristallinen Phasen des Bewässerungsvorganges im Vordergrund stand. Abb. 2 greift daher einige der angestellten Versuche heraus, um das Grundsätzliche des Verhaltens verschiedener MgSO_4 -Proben bei konstanten äußeren Bedingungen zu zeigen.

Die Rehydratation feinkörnigen Anhydrids geht im Hydrostaten rasch vor sich und kann in 24 Stunden mit Heptahydrat als Produkt beendet sein. Die Gewichtszunahme steigt anfangs linear, ohne daß eine Induktionsperiode jemals bemerkt worden wäre. Der spätere Abfall der Geschwindigkeit ist teilweise als eine durch das Ausblühen bedingte Volumenvermehrung, schlechtere Durchlüftung sowie Abschirmungswirkung der neugebildeten Hydrate zu deuten.

Bei Kieserit-Anhydrid (Kurve *b* in Abb. 2) bedingt der poröse Bau der Pseudomorphosenstruktur (durch Erhitzen des Kieserits

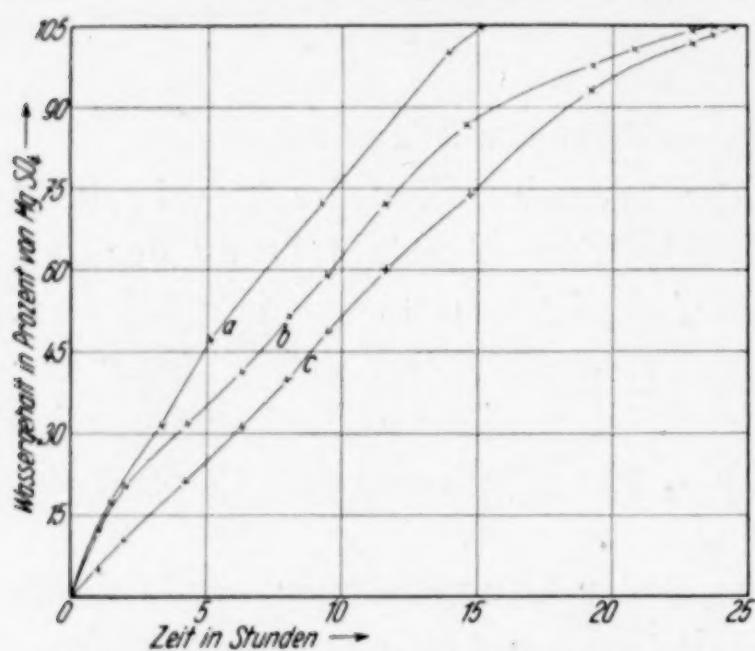


Abb. 2. Hydratation von MgSO_4 bei 20°C im Hydrostaten. *a* und *b*: Kieseritanhydrid (*a* zeitweiliges Mörsern, *b* nicht); *c* Bittersalzanhydrid

auf 300°C dargestellt) die anfänglich bedeutende Hydratationsgeschwindigkeit, die nach Aufnahme von etwa 20% H_2O geringer wird. Es wäre möglich, daß sich zunächst Kieserit zurückbildet und dann die normale Kieseritbewässerung einsetzt. — Durch häufiges Mörsern (in einer Achat-schale) kann die Wasseraufnahme beschleunigt werden (Abb. 2, Kurve *a*), wodurch zwar der Kurvenverlauf gleichmäßiger, aber

nicht geradlinig wird. (Die Gewichtsveränderungen der gemörserten Proben ermittelt man zweckmäßig durch Wasserbestimmungen.)

Bittersalz-Anhydrid (durch Schmelzen und Trocknen bei 300°C aus Heptahydrat gewonnen) verhält sich ähnlich (Kurve *c* in Abb. 2) ohne eine ausgeprägte Kurvenausbuchtung zwischen 15 und 30%. Gemeinsam ist auch der Geschwindigkeitsabfall bei Aufnahme der letzten 15% H_2O , der seine Erklärung als schlechte Durchlüftung (vgl. oben) finden könnte.

Nun ist aber aus physiko-chemischen Überlegungen geschlossen worden, daß die Bewässerung über andere Hydrate als Zwischenstufen führen muß. Im Diagramm der zeitlichen Gewichtsänderungen drücken sich diese Hydrate als Stufen bzw. Knicke nur dann aus, wenn sie stark verschiedene Korngröße oder unterschiedliche Bewässerungsgeschwindigkeiten haben; auch dürfen nicht zwei Vorgänge nebeneinander herlaufen, wie etwa bei der Entwässerung von Bitter-

salz die Bildung zweier Hydrate gleichzeitig (7). So ließe sich der Knick in *b* und *c* (Abb. 2) bei etwa 90% H_2O durch Bildung von Hexahydrat deuten, das unter bestimmten Bedingungen an der Luft stabil ist und bei stärkerer Feuchtigkeit zu Bittersalz ausblüht. —

Parallelgehend mit den Wägungen wurden gleichartig behandelte Proben durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen untersucht. Bei Auswertung der Diagramme ist folgendes zu beachten:

Nur bei einer Korngröße von 10^{-5} — 10^{-3} cm entstehen scharfe Ringe [HALLA-MARK (10) S. 157]. Kleinere Kristalle bilden sich durch verwaschene Ringe ab, größere durch diskrete Punkte an Stelle der kontinuierlichen Interferenzringe. — Die Identifizierung einer Substanz aus einem Gemenge mehrerer Kristallarten kann in einem Röntgenogramm nur dann sicher erfolgen, wenn mindestens alle stärkeren Linien nach Lage und Intensitätsablauf richtig auftreten.

Die Erkennbarkeit eines Hydrats ist also an die Voraussetzung geknüpft, daß seine Kristalle größer als 10^{-5} cm werden. Hydrate, die bei der Bewässerung des Anhydrids als Übergangsstufe entstehen und nicht diese Korngröße erreichen, können durch Debyeogramme nicht eindeutig erfaßt werden.

Die Röntgenanalyse der Bewässerung von $MgSO_4$ hat nun folgendes Ergebnis:

Zunächst ist nur Anhydrid feststellbar, und zwar bis zu einem Prozentsatz hinauf, der zwischen 20 und 40% H_2O liegt. Der weitere Verlauf ist bei verschiedenen Proben nicht immer der gleiche. In mehreren Fällen (unter Benutzung von bei etwa 300° C entwässertem Bittersalz und Kieserit) wurde von dieser Grenze ab neben Anhydrid Hexahydrat beobachtet, das von etwa 60% H_2O ab das Diagramm allein beherrschte und gegen Ende der Hydratation dem Bittersalz Platz machte. In Abb. 3a und c wurde dieser Befund anschaulich dargestellt. Die Hydrate sind darin als Zahlen wiedergegeben, die ihren Molzahlen H_2O gleich sind.

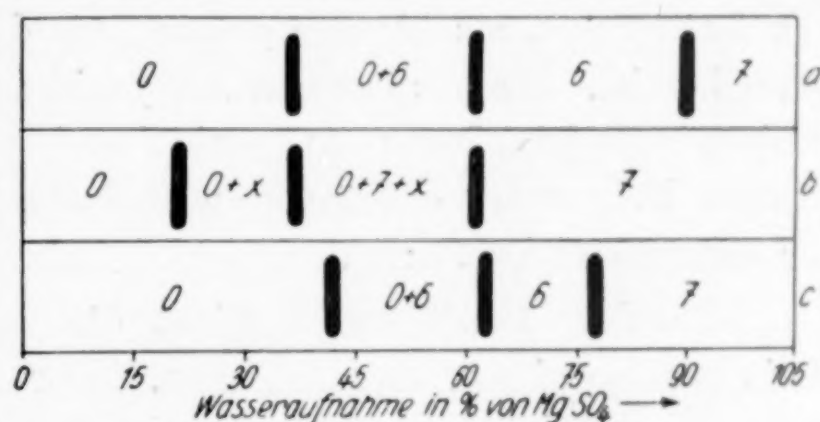


Abb. 3. Schema der Bewässerung von $MgSO_4$. Ausgangsmaterial für:

- a) Bittersalzanhydrid bei 300° dargestellt;
 - b) dgl. bei 1200°;
 - c) Kieseritanhydrid bei 300° gewonnen.
- 0 = Anhydrid, 6 = Hexahydrat, 7 = Bittersalz

Bei einem Versuche mit MgSO_4 , das bis zur Schmelze erhitzt worden war, wurden zwischen 20 und 60% H_2O Linien im Pulverdiagramm ermittelt, die keinem der bekannten Hydrate (vgl. Abb. 1) zugeordnet werden konnten. (Abb. 3b.)

Die Röntgenanalyse läßt demnach folgende Deutung des Bewässerungsvorganges von MgSO_4 zu: Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ist die Existenzmöglichkeit der niederen Hydrate, Mono- bis Pentahydrat — vielleicht infolge des hohen Dampfdruckes — nur gering. Wenn sie entstehen, reicht ihre Korngröße oder ihre jeweils vorhandene Menge für eine Abbildung im Röntgenogramm nicht aus. Die Wasseraufnahme führt sehr rasch zur Bildung von Hexahydrat, und nicht eher wird sie bis zum Bittersalz fortgeführt, als bis der größte Teil des Anhydrids Hexahydrat geworden ist. Wenn aber das Anhydrid in sehr kompakten Massen vorliegt (geschmolzenes Anhydrid) und nicht in dem feinkörnigporösen Pulver der entwässerten Hydrate, kann Bittersalz unmittelbar entstehen (Abb. 3; b).

Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß kein Kieserit nachgewiesen werden kann. Der Kurvenverlauf (Abb. 2; b) ist demnach nicht ausschlaggebend. Da nun aber die Möglichkeit bestand, daß das Anhydrid zu schnell hydratisiert und die Pulvermethode für den Nachweis der vorübergehend gebildeten Kieseritkristalle nicht empfindlich genug war, wurde ein Versuch mit stark verminderter Hydratationsgeschwindigkeit gemacht: im Hydrostaten mit einer Schwefelsäure von 4 mm Wasserdampfdruck. Im Verlaufe von 30 Tagen stieg der Wassergehalt erst schnell auf 15, dann langsam auf etwa 25% und hatte nach weiteren 10 Monaten 30% nicht überschritten. Das Pulverdiagramm zeigte stets nur Anhydrid.

E. Bewässerung von Kieserit

Die Hydratation von Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an feuchter Luft ist eine bekannte Erscheinung. Sie läßt sich an mangelhaft aufbewahrten kieseritführenden Gesteinen beobachten, auch unter Tage am anstehenden kieseritischen Hartsalz und ist den Bergleuten als Ausblühen geläufig. (Mit den Ausblühungen poröser Gesteine, die ein Salz aus aufgenommenen Lösungen an der Oberfläche auskristallisieren [vgl. (26)], hat dieser Vorgang nichts zu tun.) — Von der Oberfläche und von Spaltrissen her (Kieserit hat verschiedene Systeme guter Spaltbarkeiten) zerfrißt die Hydratation allmählich den ganzen

Kristall, der unter bedeutender Volumenvermehrung zu einem lockeren Pulver zerfällt.

Die Bewässerung wurde unter denselben Voraussetzungen wie beim Anhydrid quantitativ und röntgenographisch verfolgt (20°C , 75% Feuchtigkeit). Der Kieserit (Material von Wathlingen) ist verhältnismäßig hart. Er konnte nur kurze Zeit an der Luft gepulvert werden, um

eine die Versuche fälschende Wasseraufnahme zu vermeiden. Die Feinkörnigkeit des Anhydrids wurde daher nicht erreicht. Dennoch war die Bewässerungsgeschwindigkeit des mit einem 4900-Maschensieb

gesiebten Kieseritpulvers ähnlich groß wie beim Anhydrid (vgl. Abb. 4, Kurve a,

mit Abb. 2). Das Mörsern erhöhte auch beim Kieserit die Aufnahmegeschwindigkeit (Abb. 4, Kurve b; abwechselnd 10 Minuten mörsern, 20 Minuten Hydrostat) dadurch, daß die Kriställchen zerkleinert und die Kornoberflächen freigelegt wurden. Bei einem sehr feinkörnigen Monohydrat (über dessen Herstellung vgl. unten, Kap. F) verlief die Bewässerungskurve bedeutend steiler (Abb. 4, Kurve c).

Die Pulveraufnahmen vieler Bewässerungsstufen des Kieserits brachten folgendes Resultat (Abb. 5):

Bis 60% H_2O ist nur Kieserit feststellbar, dessen

Interferenzlinien infolge seiner Grobkörnigkeit (vgl. oben) in Pünktchen aufgelöst waren. Eine Drehung des Präparates zur Erzielung kontinuierlicher Linien wurde vermieden, um neuauftretende Interferenzen von denen des Kieserits leicht unterscheiden zu können. Doch nur die Linien des Bittersalzes treten hinzu, und zwar von etwa 55% ab in steigenden Anteilen. Gegen Ende verschwinden die Kieseritlinien vollständig.

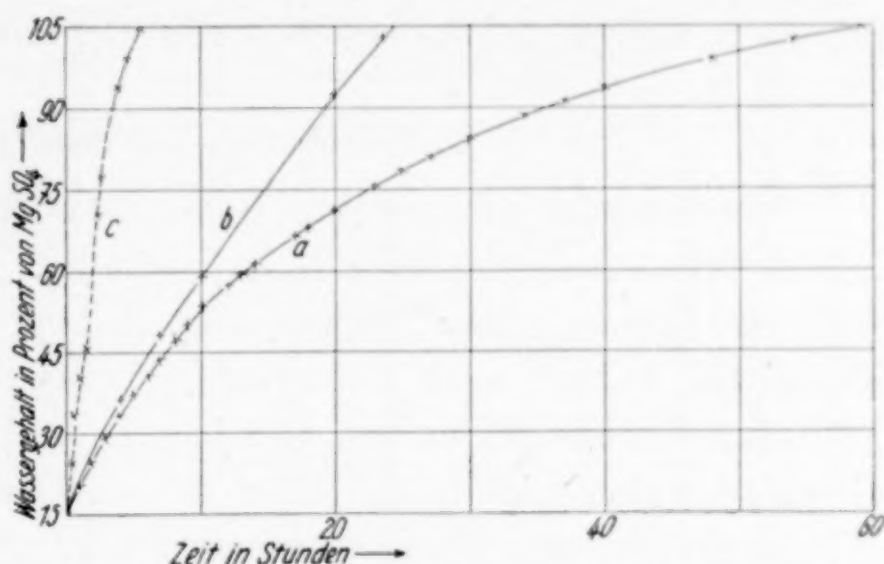


Abb. 4. Bewässerung von Kieserit (a und b) und von MgSO_4 mit 15% H_2O (c) im Hydrostaten bei 20° .
a) ohne, b) mit zeitweiligem Mörsern in einer Achatschale

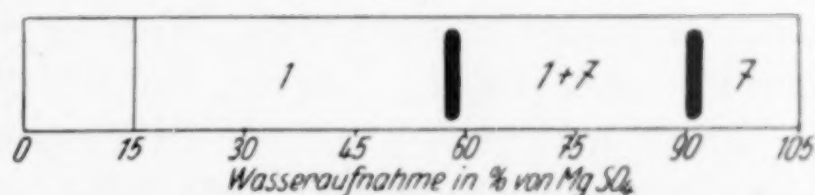


Abb. 5. Schema der Bewässerung von Kieserit (1 = Kieserit, 7 = Bittersalz)

Das Problem bezüglich der niederen Hydrate liegt hier ähnlich wie bei MgSO_4 (Kap. D). Die Bewässerung geht entweder unmittelbar zum Bittersalz oder mittelbar über röntgenographisch nicht erfaßbare Hydrate. Da Hexahydrat als Zwischenstufe nicht beobachtet wurde, wird ein grundlegender Unterschied zwischen der Hydratation von porösem MgSO_4 und $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ vermutet (vgl. aber Abb. 5 mit dem Verlauf bei kompaktem MgSO_4 , Abb. 3 b).

F. Entwässerung von Bittersalz

Bittersalz ist infolge seines hohen Dampfdruckes [nach (6) 7,5 mm bei 20°C] nur an feuchter Luft beständig. An trockener Luft zerfällt es langsam unter Trübewerden. Ein mehrere Millimeter großer Einkristall behielt nach teilweiser Entwässerung seine äußere Form und eine gewisse Härte bei, gab jedoch im Luediagramm nur noch einen zentralen Lichtnebel [über dessen Deutung vgl. (21)]. Durch Wiederbewässerung an der Luft zerfiel er zu einem Pulver.

Bei Ausführung der Versuche zur quantitativen Ermittlung des Wasserverlustes von Heptahydratkristallen war folgendes zu beachten:

1. Trocknungsmittel: Verwendet wurde P_2O_5 . Als ungeeignet erwies sich CaCl_2 , da es dem Bittersalz unter Atmosphärendruck nur 1 Mol H_2O entzog, wie schon JOHNSON (16) beschrieben hatte.

2. Exsikkatoren: Erfahrungsgemäß [z. B. (18)] ist es vorteilhafter, kleine Exsikkatoren zu wählen, da große Exsikkatoren eine starke Inhomogenisierung bedingen. Dieser Forderung wurde nach Möglichkeit Rechnung getragen.

3. Gewichtsbestimmungen: Der durch Wiederaufnahme von Luftfeuchtigkeit während der Wägung (Kap. D) entstandene Fehler konnte vernachlässigt werden. — Die Zahl der Wägungen wurde tunlichst beschränkt, da die Entwässerung durch häufiges Wägen gestört und die Geschwindigkeit vermindert wird. Ausgeglichen wird dieser Fehler teilweise durch die Möglichkeit, das P_2O_5 jedesmal zu erneuern.

4. Korngrößen: Nach alter Erfahrung [vgl. z. B. (5)] haben kleine Kristalle einen höheren Dampfdruck als große. Also ist darauf zu achten, daß die Versuchsproben nicht Kristalle sehr verschiedener Korngröße enthalten. Die sehr feinkörnige Siebfraction Durchmesser $< 0,15 \text{ mm}$ des Bittersalzes hatte die ungünstige Eigenschaft des Zusammenbackens. Im Diagramm sind Geschwindigkeitsverminderung und unregelmäßiger Kurvenverlauf die Folge. —

Aus der Reihe der bei den Versuchen auftauchenden Fragen wurden zwei der näheren Prüfung unterzogen: 1. den Entwässerungsverlauf für verschiedene Korngrößen darzustellen und 2. die Entwässerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Luftdruck zu ermitteln. Die Existenz einer solchen Abhängigkeit ist bekannt und wird durch die verschieden großen Gasdiffusionsgeschwindigkeiten zwanglos gedeutet. Das Trocknungsmittel ist die Ursache der räumlichen Unterschiede in der Wasserdampfkonzentration, m. a. W. der Ausbildung eines Konzentrations- bzw. Dampfdruckgefälles, dessen Stärke, Verlauf und zeitliche Änderung durch Hydratmenge, Dampfdruck der nacheinander gebildeten Hydrate, Gasdruck und -temperatur sowie Exsikkatorgröße bestimmt wird.

Im Hochvakuum geht die Wasserabgabe der Bittersalzkristalle im ersten Stadium so rasch vor sich, daß beim Auspumpen des Exsikkators (mit einer PFEIFFER-RÖNTGEN-Öl-Luftpumpe auf 10^{-3} mm Quecksilber) ein feiner, aus den Kristallen hochsteigender Nebel sichtbar wird, der seine Ursache in der Entfernung des Wasserdampfes der Luft durch die Pumpe hat. Eingeleitet wird also die Ausbildung eines H_2O -Konzentrationsgefälles durch die Luftpumpe,

dann erst fortgesetzt durch die starke Absorptionsfähigkeit des P_2O_5 . Der Kristall sucht sich dem gestörten Gleichgewichtszustand durch Wasserabgabe anzupassen, die erst dann zum Stillstand kommt, wenn nur noch Anhydrid bzw. Hydrate mit dem Dampfdruck praktisch = 0 mm bei $20^\circ C$ vorhanden sind. Beim Bittersalz ist dieser Zustand mit der Bildung des Monohydrats erreicht. Weiter (bis zum Anhydrid) geht die Entwässerung bei $20^\circ C$ nicht.

Die Gasdruckabhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit von feinkörnigen Bittersalzkristallen unter im übrigen gleichen Bedingungen wird durch Abb. 6 veranschaulicht. Die ausgefüllten Säulen bedeuten den Wasserverlust (vgl. oben) nach 1 Stunde, die

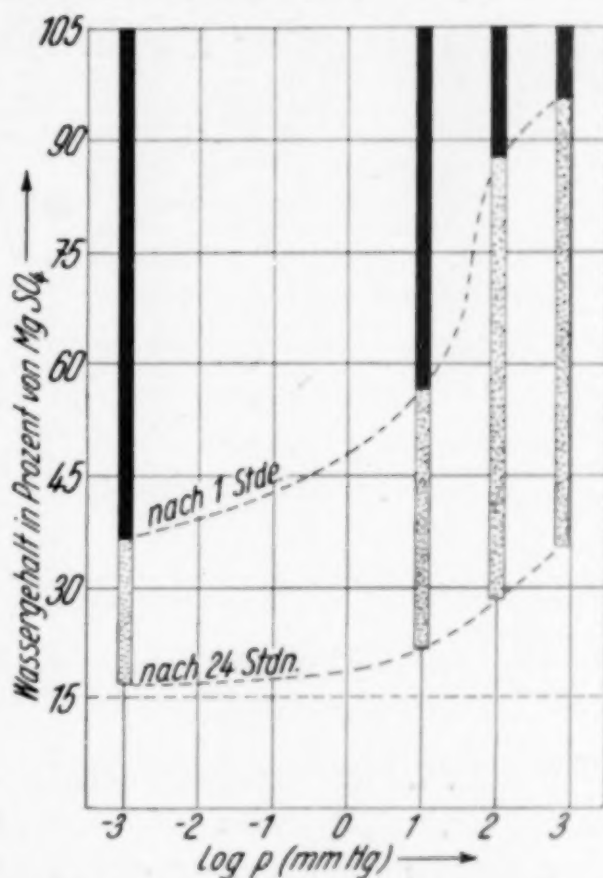


Abb. 6. Entwässerungsstadium von feinkörnigem Bittersalz (Durchmesser $< 0,15$ mm) nach 1 und 24 Stunden unter verschiedenen Luftdrücken

punktierten den zusätzlichen Verlust nach weiteren 23 Stunden. Bittersalz läßt sich also schon an 1 Tage bei 20° fast vollständig entwässern.

In der weiter oben benutzten Darstellungsart (Abb. 2 und 4) ist der zeitliche Verlauf (Abb. 7) besser zu übersehen. In allen Fällen nimmt die H_2O -Belastungskurve eine charakteristische Form an und nähert sich dem Endwassergehalt fast asymptotisch. Für feinkörniges Material ist die Geschwindigkeit sowohl bei 760 mm (b) als auch bei 10^{-3} mm (d) größer als bei grobkörnigem (a bzw. c).

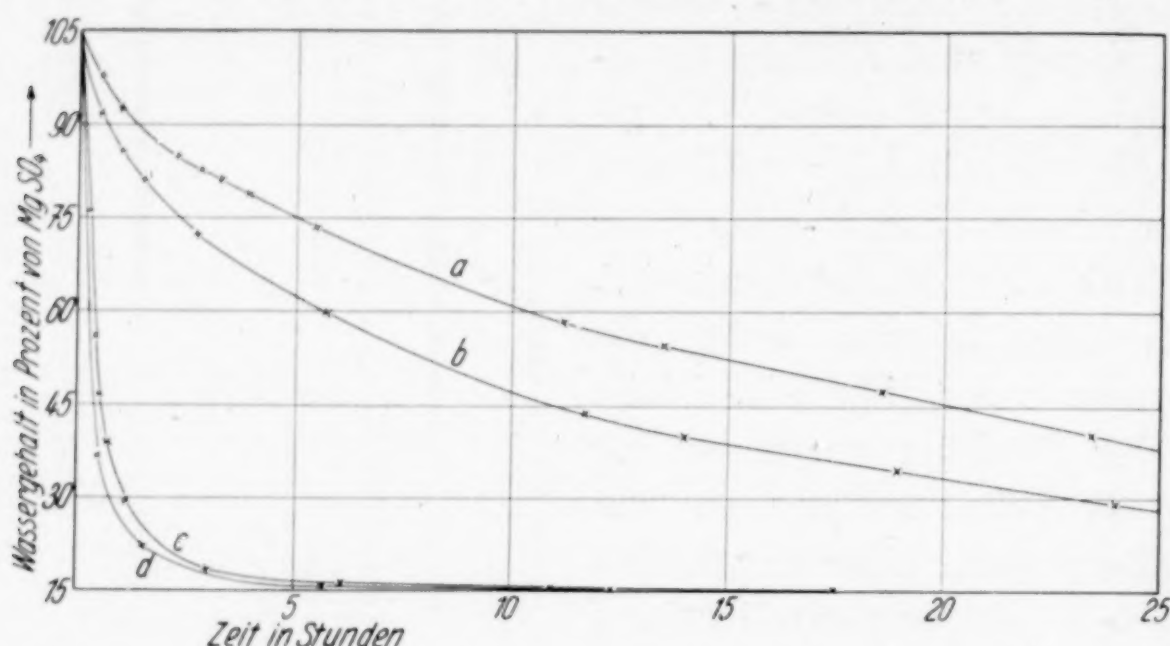


Abb. 7. Korngrößenabhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit von Bittersalz bei 760 (a, b) und 0,001 (c, d) mm Luftdruck.

b und d: Durchmesser < 0,15 mm; a und c: Durchmesser 0,2 bis 0,4 mm

Der Versuch liegt nahe, aus der Form der Entwässerungskurve den wahrscheinlichen Verlauf der Dehydratation vorauszusagen. Das ist aus folgenden Gründen nicht möglich:

a) Erfolgt der Abbau ohne Zwischenstufen unmittelbar vom Hepta- zum Monohydrat, so ist der Dampfdruck des Pulvers bis zur völligen Dehydratation angenähert gleich dem des Bittersalzes und wird dann Null [vgl. auch BOLTE(2)]. Die Kurve könnte 1. unter der Annahme, daß in der Zeiteinheit gleiche Wasserdampfmenngen wegdiffundieren, eine Gerade sein. Sie nimmt aber eine den Kurven in Abb. 7 ähnliche Form an, wenn 2. nach Art eines Zerfallsgesetzes in der Zeiteinheit nur ein bestimmter Bruchteil des jeweils vorhandenen Heptahydrates zu Monohydrat zerfällt.

b) Geht die Bildung des Monohydrats über verschiedene Subhydrate, so ändert sich der Dampfdruck des Kristallpulvers stufenweise [vgl. Abb. bei BOLTE (2)] und nacheinander müßten Hexa-, Penta-, Tetra- und Dihydrat kommen, bevor die Dehydratation im Monohydrat ihren Abschluß findet. Mit sinkendem Dampfdruck wird auch die Entwässerungsgeschwindigkeit geringer, die Kurve des zeitabhängigen Wassergehalts wird flacher und nähert sich langsam dem Monohydrat 15% H_2O . Sie muß eine Form wie in Abb. 7 annehmen.

Diese letzte Hypothese wird nun nicht nur durch physikalisch-chemische Überlegungen (3)*), sondern auch durch meinen röntgenographischen Befund gestützt. Gemeinsam ist allen Ergebnissen nach Pulverdiagrammen einer großen Reihe von Entwässerungsstadien unter Bittersalzzersetzung die Bildung von Hexahydrat, dessen Lebensdauer oft recht erheblich sein kann. Bemerkenswert ist seine Eigenschaft, fast unabhängig von der Größe der Bittersalzkristalle (maximale Größe $4 \cdot 10^{-2}$ cm) Korngrößen bis zu 10^{-3} cm zu bilden. Infolge der Betriebsweise der Röhre sind in Abb. 8 die DEBYE-SCHERRER-Ringe des Hexahydrats den LAUE-Punkten des Bittersalzes überlagert.

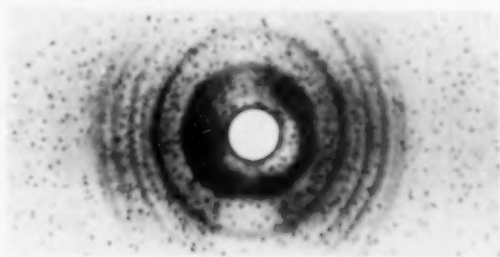


Abb. 8. Erstes Entwässerungsstadium von grobkörnigem Bittersalz.

Punkte = Bittersalz;
DEBYE-Ringe = Hexahydrat

In einem Falle wurde folgender Ablauf beobachtet (Abb. 9): Bis zum Absinken des Wassergehaltes von 105 auf 85% ist Heptahydrat, von 85—60% nur Hexahydrat erkennbar. Danach tritt

ein Diagramm auf (Abb. 1, e), das dem des Hexahydrats teilweise ähnelt, um dann (von 55—48%) dem Tetrahydrat Platz zu machen. Es bestünde die Möglichkeit, dieses unbekannte Röntgenogramm dem Pentahydrat zuzuordnen. — Die beiden Typen von Diagrammen von 48—24% bzw. 24—19% waren nicht identifizierbar. Im letzten Stadium (19—15%) waren mit normalen Belichtungszeiten kaum noch Interferenzen festzustellen.

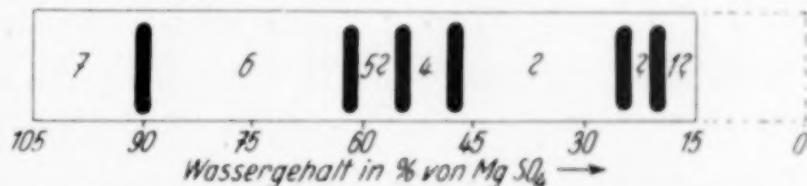


Abb. 9. Schema einer Entwässerung von Bittersalz.

(Die Zahlen stimmen mit der Anzahl Mole H_2O der Hydrate überein)

Wie soll nun dieses Ergebnis gedeutet werden? Eine solche stufen-

förmige Hydratentwässerung ist bisher nur bei Gleichgewichten von Hydraten in Räumen mit schrittweise gesenktem H_2O -Dampfdruck beobachtet worden (z. B. $CuSO_4$), und eine entsprechende Erscheinung ist bei Ammoniakaten bekannt. — Bei dem hier beschriebenen Versuche ist das jedoch nicht der Fall; vielmehr wird durch steten Wasserentzug seitens des P_2O_5 ständig ein Ungleichgewicht aufrechterhalten.

*) Abweichend von dieser Auffassung vertritt A. BENRATH in einer neueren Arbeit [Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 42; während der Drucklegung erschienen] die Ansicht, daß beim Abbau von Heptahydrat nur stabile Salze (Hexa- und Monohydrat) auftreten.

Zum Verständnis dieser Vorgänge müssen wir uns von einer makroskopischen, über den Raum summierenden Betrachtungsweise freimachen und in die Dimensionen der Bittersalzkriställchen und ihrer Zerfallsprodukte hinabgehen. M. a. W. müssen wir das Makrosystem des ganzen Exsikkators in ein Aggregat von Mikrosystemen von den Ausmaßen der Korngrößen des Materials auflösen. Der Exsikkatorraum gleicht dann einem durch den H_2O -Dampfdruck bestimmten, räumlich und zeitlich veränderlichen Feld, dessen Extremwerte am P_2O_5 (gleich Null) und am Kristallpulver liegen. Denken wir uns nun das durch den zeitlich abnehmenden Dampfdruck der Mikrosysteme bedingte Ungleichgewicht aufgelöst in lauter Gleichgewichte, so können wir wieder die klassische Denkweise einführen, so daß die Deutung des Entwässerungsverlaufes keine Schwierigkeiten mehr bietet.

Das polarisationsmikroskopische Bild der vollständig (bis auf 15 % H_2O) entwässerten Bittersalzkriställchen lehrt zwar, daß noch ein Gerüst gleichorientierter Partikel vorhanden sein muß (fast gleichmäßige Auslöschung). Nach den bisherigen Erfahrungen mit Einkristall-Röntgendiagrammen hat aber eine „Einkristallumwandlung“ bei der Dehydratation nicht stattgefunden. Ohne bislang experimentelle Beweise zu haben, können wir nun wie beim Bittersalz so auch von den Subhydraten des MgSO_4 annehmen, daß sie der obigen Definition genügen, d. h. bei Wasserabgabe zerfallen. Wie das vor sich geht, läßt sich gegenwärtig noch nicht sagen. Fest steht lediglich (vgl. Pulverdiagramme), daß die neugebildeten Hydratkristalle (z. B. Hexa- bis Tetrahydrat) eine beträchtliche Korngröße (mindestens 100 Elementarabstände in jeder Dimension) erreichen. Wahrscheinlich ist die Beibehaltung eines bestimmten Molekülgerüsts günstige Voraussetzung für die Bildung großer Hydratkriställchen. — Daß dieser ständig neue Zerfall einen Einfluß auf die Korngröße haben muß, ist einleuchtend. So ist nicht weiter verwunderlich, daß die Substanz ihr Reflexionsvermögen verliert, bis schließlich das Monohydrat entweder „amorph“ oder sehr feinkörnig ist (vgl. oben).

Um nun zu entscheiden, ob das Endprodukt der Dehydratation (MgSO_4 mit 15 % H_2O) Kieserit oder nur MgSO_4 mit absorbiertem Wasser ist, wurde versucht, kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur eine Sammelkristallisation bzw. Rekristallisation hervorzurufen. Obwohl eine besondere Anordnung (Ineinandersetzen mehrerer Platintiegel mit monokristalliner Bodenschicht) es ermöglichte, eine der Proben sehr nahe an die Zersetzungstemperatur heranzubringen,

war es bisher nach vieltägiger Versuchsdauer doch nicht möglich, eine Entscheidung zu treffen. Entweder war keine Änderung im Diagramm festzustellen, oder es hatte sich Anhydrid gebildet. — Nun hat HAMMEL (11) durch Erhitzen der zunächst amorphen, auch durch Entwässern dargestellten Monohydrate von Mn, Co und Ni-Sulfat ihre Kieseritstruktur nachgewiesen, so daß der Analogieschluß erlaubt ist, das oben genannte „Monohydrat“ als Kieserit anzusprechen. —

Der Verlauf der Wiederbewässerung dieses Monohydrats (aus Bittersalz, Durchmesser $\begin{matrix} < 0,4 \\ > 0,2 \end{matrix}$) wurde in Kap. E beschrieben. Seine poröse Struktur ist wohl die Ursache der erheblichen Korngröße des entstehenden Bittersalzes (Abb. 10), wenn diese auch geringer als die des Ausgangs-Heptahydrats ist. Bittersalz hingegen, das durch Ausblühen natürlichen Kieserits entsteht, bleibt unterhalb der Grenze der Auflösung kontinuierlicher DEBYE-Ringe in Punkte. — Für die Frage des Kristallbaus der Hydrate, ihrer strukturellen Beziehungen und ihres Wachstums sind diese Tatsachen jedenfalls von einiger Bedeutung.

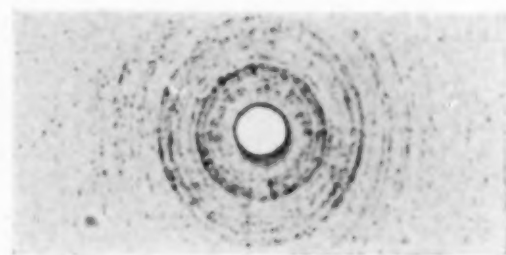


Abb. 10. Wiederbewässertes Monohydrat (grobkörniges, entwässertes Bittersalz, Durchmesser = $0,2 \div 0,4$ mm)

Es sei noch das Ergebnis eines Versuchs mit CaCl_2 mitgeteilt. Übereinstimmend mit JOHNSEN (16) fand ich, daß Bittersalz im CaCl_2 -Exsikkator bei 20°C und 1 at. nur 15 % H_2O verliert und das Produkt auch röntgenographisch als Hexahydrat identifiziert wird. Der Endzustand wurde schon nach einigen Tagen erreicht, der Wassergehalt schwankte nach weiteren 30 Tagen nur wenig.

Zusammenfassung

Die Gründe für die Untersuchung der Ent- und Bewässerung der Hydrate des Magnesiumsulfats in Luft von 20°C werden in Kap. A dargelegt und die Ergebnisse der bisher in der Literatur beschriebenen Versuche in Kap. B genannt. Die Darstellung des verwendeten Kristallmaterials wird beschrieben, auch sind die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der Hydrate als Basis der röntgenographischen Untersuchungen wiedergegeben (Kap. C). Die neben den Gewichtsbestimmungen zur Bewässerung von wasserfreiem MgSO_4 (Kap. D)

und von Kieserit (Kap. E) ausgeführten röntgenographischen Identifizierungen ergaben, daß das Anhydrid über Hexahydrat zum Bittersalz, Kieserit unmittelbar zum Heptahydrat bewässert wird. Der umgekehrte Prozeß der Entwässerung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. F) führte stets über Hexahydrat, in einem Falle auch über andere Subhydratstufen zum Monohydrat. — Zur Deutung dieser Erscheinungen wird das Makrosystem des Exsikkatorraumes in Mikrosysteme gegliedert, auf welche die klassische Denkweise sukzessiver Gleichgewichte anwendbar ist und die röntgenographischen Ergebnisse in Einklang mit den bisherigen Vorstellungen über Ent- und Bewässerungsverlauf bei MgSO_4 -Hydraten bringen.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. LEONHARDT für seinen Rat, die Bereitstellung der erforderlichen Mittel und Apparate zur Durchführung der Versuche aufrichtig zu danken.

Literaturverzeichnis

1. D'ANS, J., Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin 1933.
2. BOLTE, H., Z. physik. Chem. **80** (1912), 338.
3. BRÜLL, W., Z. anorg. allg. Chem. **183** (1929), 347.
4. FEITKNECHT, W., Helv. chim. Acta **14** (1931), 85.
5. FREUNDLICH, H., Kapillarchemie. Leipzig 1930 und 1932.
6. FROWEIN, P. C. F., Z. physik. Chem. **1** (1887), 1.
7. GAUDEFROY, C., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157** (1913), 61.
8. GRAHAM, TH., Ann. d. Pharm. **13** (1835), 144.
9. HACKSPILL, L., u. A. P. KIEFFER, Ann. Chim. (10) **14** (1930), 227.
10. HALLA, F., u. H. MARK, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen. Leipzig 1937.
11. HAMMEL, F., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202** (1936), 2147.
12. HAMPEL, J., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 185.
13. VAN'T HOFF, J. H., Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. Leipzig 1912.
14. HÜTTIG, G. F., u. K. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 213.
15. IDE, K. H., Z. Kali **29** (1935), 83.
16. JOHNSEN, A., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1915**, 289.
17. KAPUSTINSKI, A., Z. physik. Chem. Abt. A **144** (1929), 187.
18. KATZ, J. R., Ergebn. exakt. Naturwiss. **3** (1924), 316.
19. KRAFFT, F., Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907), 4770.
20. KRAUSS, F., u. G. JÖRNS, Z. Tonind. **54** (1930), 1467.
21. LEONHARDT, J., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. **58** Abt. A (1928), 153.
22. LINCK, G., u. H. JUNG, Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924), 407.
23. NACKEN, R., u. K. FILL, Zur Chemie des Gipses. Berlin 1931.

24. NATTA, G., Congr. Naz. Chim. p. appl. **1929**, 347 (zitiert nach Chem. Zbl. **1931**, I, 2163).
25. RAKUSIN, M. A., Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1929**, 346.
26. SCHULTZE, K., Kolloid-Beih. **44** (1936).
27. SCHULZE, C. R., Ann. Phys. Chem. N. F. XXXI (1887), 204.
28. SCHUMB, W. C., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 342.
29. SEYEWETZ, A., u. BRISSAUD, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **190** (1930), 1131.
30. SKRAMOVSKY, ST., R. FORSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. Abt. B **25** (1934).
31. SLONIM, CH., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 439.
32. TAMMANN, G., Z. physik. Chem. **27** (1898), 323.
33. TSCHERMAK, G., Mh. Chem. **33** (1912), 1087.
34. THOMSEN, J., Thermochemische Untersuchungen, 3. Bd., Leipzig 1883.
35. HINTZE, C., Handbuch d. Mineralogie, 1. Bd. 3. Abt., 4348, Berlin u. Leipzig 1930.
36. MIKULINSKI, A. S., u. R. N. RUBINSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 89.

Kiel, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1937.

Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniumsalze der Hydride des Phosphors, Schwefels und Germaniums in flüssigem Ammoniak

VON PAUL ROYEN

Theoretischer Teil

In meiner Arbeit über die Konstitution des festen Phosphorwasserstoffs¹⁾ wurde festgestellt, daß der „feste“ Phosphorwasserstoff eine Sorptionsverbindung des Phosphins an einer amorphen gelben Form des Phosphors ist. Es handelt sich also nicht um einen festen „Polyphosphorwasserstoff“ mit einem den Wasserstoffpolysulfiden vergleichbaren Bau. Der maximale Phosphingehalt liegt ungefähr bei der summarischen Zusammensetzung $P_{12}H_6$, entsprechend ($2PH_3$, 10 P). Weder dem $P_{12}H_6$, noch dem von A. Stock beschriebenen orangeroten P_9H_2 kommt deswegen die Bedeutung einer exakt definierten, chemisch einheitlichen Verbindung zu. Im Anschluß an diese Feststellungen wurde von mir die salzartige Natur der roten Ammoniakverbindungen und der Piperidinverbindung des $P_{12}H_6$ bestritten. Ein Hauptargument hierbei war die Abwesenheit eines stöchiometrischen Verhältnisses zwischen dem Wasserstoff des Phosphins und den gebundenen Basen. Die salzartige Struktur dieser Verbindungen in flüssigem Ammoniak wurde, allerdings ohne eindeutige experimentelle Beweise, von R. Schenk²⁾ und A. Stock³⁾ betont. Die Tatsache, daß bei der Anlagerung der Basen der größere Teil des Phosphins verdrängt wird, dabei im Falle des Piperidins etwa 4,25 mal mehr davon, als dem Wasserstoffgehalt entspricht, angelagert wird, war ein Grund mehr, keine salzartige Bindung anzunehmen. Die röntgenographische Untersuchung der Substanzen lieferte keinerlei Diagramm und schien zunächst den angenommenen Sachverhalt zu bestätigen. In einer Schlußbemerkung meiner Arbeit hatte ich jedoch die endgültige

¹⁾ P. ROYEN, Z. anorg. allg. Chemie **229** (1936), 370.

²⁾ R. SCHENK, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** (1903), 991, 4202.

³⁾ A. STOCK, W. BÖTTCHER und W. LINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909), 2853.

Entscheidung dieser Frage sowie die Möglichkeit der Formulierung dieser Systeme als „polyanionige“ Salze im Sinne E. ZINTL's¹⁾ von dem Ergebnis einer Leitfähigkeitsmessung in flüssigem Ammoniak abhängig gemacht.

E. ZINTL und Mitarbeiter¹⁾ haben außer bei entsprechenden Verbindungen in der 4. und 6. Hauptgruppe des periodischen Systems für die Elemente As, Sb und Bi nachgewiesen, daß sie in Analogie zu den Polysulfiden mit metallischem, in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium die „polyanionigen“ Salze $\text{Na}_3 (\text{As} \cdot \text{As}_2)$, $\text{Na}_3 (\text{As} \cdot \text{As}_4)$ usw. bilden. Dies bedeutet, daß das Na-Salz des jeweils für die betreffende Hauptgruppe charakteristischen Hydrids in der Lage ist, in flüssigem Ammoniak noch weitere Mengen des hydridbildenden Elementes zu stöchiometrisch definierten Verbindungen aufzunehmen, die sich durch potentiometrische Titration festlegen ließen. Die Analogie zu den bekannten Polysulfiden und Polyseleniden, die sich jedoch schon in wäßriger Lösung leicht bilden, ist sehr weitgehend. (Der von ZINTL festgestellte Übergang solcher salzartigen Verbindungen in intermetallische Verbindungen nach vollständigem Abpumpen des Ammoniaks ist für unsere Betrachtungen zunächst von sekundärer Bedeutung.) E. ZINTL zeigte weiterhin durch ultramikroskopische Beobachtungen, daß es sich bei diesen Lösungen um Ammonosole handelt, also eine Aggregation der komplexen Ionen zu größeren Kolloidteilchen stattfindet. Die Untersuchung des Systems Na-P führte aber, wie mir Herr Prof. ZINTL auf eine diesbezügliche Anfrage freundlichst mitteilte, zu Komplikationen (Ammonolyse?), eine Tatsache, die mich in meiner Auffassung von der Struktur der Ammoniakverbindungen zunächst bestärkte. Eigene Leitfähigkeitsmessungen an diesen Systemen in flüssigem Ammoniak zeigten eindeutig, daß die Auffassung von R. SCHENK und A. STOCK von der Salznatur doch zu Recht besteht!

R. SCHENK²⁾ hat bereits versucht, durch Elektrolyse von roten Lösungen, die man durch Auflösen von „hellrotem“ Phosphor in piperidinhaltigem Wasser erhält, den Salzcharakter festzustellen. Er fand eine sehr schlechte Leitfähigkeit (keine Zahlenangabe). An der Pt-Anode fiel ein schwarzer Stoff zu Boden, den er für ein Gemenge von rotem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff ansprach. Da jedoch in wäßrigem Medium bei Gegenwart von

¹⁾ E. ZINTL, J. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931), 1 und E. ZINTL u. A. HARDER, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931), 47.

²⁾ R. SCHENK, l. c.

Piperidin OH-Ionen vorhanden sind, findet, wenn auch langsam, die Disproportionierung zu Hypophosphit und Phosphin statt, wobei die Hypophosphitionen von den kolloiden Teilchen des roten Phosphors adsorbiert werden und diesen eine negative Ladung erteilen. Da der hellrote Phosphor von seiner Herstellung noch Halogenionen in großer Menge enthält, die nach Vorbehandlung mit Wasser in ebenfalls nicht entfernbare Phosphitionen übergehen, kommt es zweifellos zu negativer Aufladung, die dann den Wanderungssinn des Phosphors in demselben Sinne bestimmt, wie dies ein echter Anionencharakter tun würde. Es dürfte sehr schwierig sein, in wasserhaltigem Lösungsmittel mit notwendigerweise unvermeidlichem OH-Ionengehalt zwischen den einzelnen Möglichkeiten zu entscheiden. Die rote Farbe deutet allerdings im Sinne der jetzt in flüssigem Ammoniak festgestellten Salznatur auf eine salzartige Bindung. Der Farbumschlag nach gelb und die Ausfällung von festem Phosphorwasserstoff durch Säuren war seinerzeit wohl mitbestimmend für die Auffassung R. SCHENK's und A. STOCK's.

Da die Polysulfide in wäßriger Lösung viel weniger hydrolytisch gespalten sind als die Sulfide, die hypothetischen polyanionigen Säuren also stärker sind als die einfachen Hydride, war zu erwarten, daß Phosphin selbst in flüssigem Ammoniak nur eine schwache Tendenz zur Salzbildung zeigen würde. Hiermit dürften wohl teilweise die Schwierigkeiten zusammenhängen, die eine Untersuchung des Systems Na-P mit denselben Methoden verhinderten, die bei As, Sb und Bi ZINTL zu den polyanionigen Salzen führten. Es zeigte sich aber, daß eine Lösung von reinstem PH_3 in flüssigem Ammoniak noch eine deutliche Leitfähigkeitserhöhung verursacht. Die Verhältnisse sind demnach folgende:

Die Überführung des $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ions in das $(\text{NH}_4)^+$ -Ion ist bekanntlich mit einem Energiegewinn verbunden. Schwache Säuren bilden deswegen stabile, relativ gut dissoziierende Ammoniumsalze. In einem Gemisch von wasserfreiem Ammoniak und Phosphin kommt es demzufolge zu einem Gleichgewicht:



Dieses muß in Anbetracht der schwachen Leitfähigkeit stark nach links verschoben sein. In dem Maße, wie das PH_2^- -Anion (eventuell auch sehr viel weniger PH^- - und Spuren P^{3-} -Ionen) durch polyanionige Komplexbildung stabilisiert wird, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, so daß also in den roten Ammoniumpolyphosphidlösungen eine stärkere Salzbildung, kenntlich an einer gegenüber reiner Phosphinlösung bedeutend erhöhten Leitfähigkeit, stattfindet. Die weiter unten angeführten Messungen bestätigten diese Annahme vollauf. Die Folge wäre, daß man in Analogie zur Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ aus elementarem Schwefel, H_2S und flüssigem

Ammoniak, die schnell und glatt verläuft, aus Phosphor, Ammoniak und Phosphin ebenfalls die Bildung derselben roten Salze erwarten dürfte, die man bisher in flüssigem NH_3 nur aus „ P_{12}H_6 “ bzw. seinem thermischen Abbauprodukt der ungefähren Zusammensetzung P_9H_2 erhalten konnte.

A. STOCK und Mitarbeiter¹⁾ haben, allerdings in schlechter Ausbeute, diese Verbindungen durch Erhitzen von sorgfältig getrocknetem Ammoniak und farblosem Phosphor im Einschlußrohr in einer Nebenreaktion erhalten. Die mehrere Tage dauernde Umsetzung lieferte nach ihren Untersuchungen hauptsächlich roten Phosphor. Offenbar hat nur die kleine Menge Phosphin, die durch Ammonolyse des Phosphors entstand, etwas Phosphor zum polyanionigen Salz gelöst.

Es zeigte sich jedoch, daß man in wenigen Stunden bei Zimmertemperatur aus den drei oben genannten Komponenten glatt und quantitativ die Bildung des roten Polyphosphids erzielen kann. Die Lösung erwies sich in jeder Beziehung identisch mit der aus „ P_{12}H_6 “ und flüssigem Ammoniak erhaltenen. Behandlung mit Salzsäure lieferte denselben amorphen, gelben Phosphorwasserstoff, den man aus der ammoniakalischen Lösung von P_{12}H_6 nach Ansäuern erhält.

Die roten Lösungen sind, wie schon A. Stock vermutete, kolloiddispers. E. ZINTL hat am Beispiel des Natriumpolyplumbids- und -stannids ultramikroskopisch diesen Zerteilungsgrad feststellen können. In Übereinstimmung damit erhielt ich durch Messung der Dampfdruckerniedrigung einer Lösung von $(\text{NH}_4)^+(\text{PH}_2 \cdot \text{P}_x)'$ ein mittleres Teilchengewicht von etwa 2700. Die Berücksichtigung des unbekannten Dissoziationsgrades würde für das Anion wohl ein weit höheres Teilchengewicht ergeben. (Das von R. SCHENK und E. BUCK²⁾ festgestellte Molekulargewicht des „festen“ Phosphorwasserstoffs, das zur Formel P_{12}H_6 führt, kann sich naturgemäß nur auf diese Lösung beziehen. Dem reinen Produkt kommt zweifellos gemäß seiner kolloiden Natur ein höheres Molekulargewicht zu.)

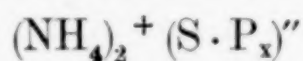
Um den Wanderungssinn des aus Phosphin in flüssigem Ammoniak gebildeten Ions sicherzustellen, wurde ein solches System der Elektrolyse mit 110 Volt Gleichstrom unterworfen. An der Pt-Anode ließ sich mittels der Molybdänreaktion die Abscheidung von Phosphor nachweisen. Die Kathode zeigte keinerlei Veränderungen. Außerdem fand an beiden Elektroden eine sehr schwache Gas-

¹⁾ A. STOCK u. Mitarb., l. c.

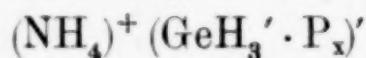
²⁾ R. SCHENK u. E. BUCK, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904), 915.

entwicklung statt. Die sehr geringfügige Phosphorabscheidung an der Anode beweist wohl, daß in der Hauptsache das Ion PH_2^- vorliegt.

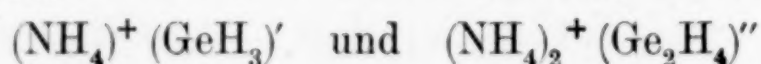
Da die Auflösung des Phosphors infolge der sehr schwachen Dissoziation des Phosphins verhältnismäßig langsam erfolgt, wurde versucht, statt dessen Schwefelwasserstoff zu benutzen, der in flüssigem Ammoniak gut dissoziiertes Ammoniumsulfid gibt. Es zeigte sich, daß ein Gemisch von H_2S , P und Ammoniak in wenigen Minuten eine intensiv rote Lösung bildet, die zu Anfang etwas gelbstichiger aussieht als Ammoniumpolyphosphid. Dies deutet also auf die Existenz eines Verbindungstypus, den man am besten als „heteropolyanioniges Salz“ bezeichnet und als



formuliert. Dieser Effekt ist aber keineswegs auf die 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems beschränkt. Ein Versuch mit Monogerman führte gleichfalls zu einem analogen Resultat. Phosphor wird glatt zu heteropolyanionigem Salz gelöst, wobei die anfangs gelbliche Lösung sich sehr schnell trübt und unter Abscheiden braunroter Flocken koaguliert. Offenbar liegt hier der Typus



vor. Die Lösungen von Mono- und Digerman in Ammoniak veranlassen jedenfalls eine eindeutige Leitfähigkeitserhöhung, und zwar ist diese bei dem Ammoniumsalz des Digermans so bedeutend, daß der Anreiz zum Versuch einer präparativen Isolierung bei tiefen Temperaturen gegeben ist. Die Formulierung dieser Körper als



dürfte wohl nach der Isolierung des Ammoniumsalzes des Diborans $(\text{NH}_4)_2 (\text{B}_2\text{H}_4)$ durch A. Stock und Mitarbeiter gegeben sein. Da in der 6. Gruppe des periodischen Systems die Dissoziationskonstanten der Hydride in wäßriger Lösung mit steigendem Atomgewicht sehr stark zunehmen, ist auch in der 5. und 6. Gruppe eine Steigerung der Salzbildungstendenz der Hydride in flüssigem Ammoniak in demselben Sinne zu erwarten. Die Verhältnisse werden gegenwärtig bei Silizium-, Antimon- und Arsenwasserstoff geprüft.

Es ist nunmehr die Frage zu beantworten, in welcher Beziehung die beschriebenen Salze zur Konstitution des „festen“ Phosphorwasserstoffs stehen. Die enorme Farbvertiefung, die beim Übergang dieser hellgelben Substanz zum Ammoniumsalz eintritt, deutet auf eine tiefergehende Konstitutionsänderung. Offenbar ist die komplexe

Bindung des Phosphors an das Phosphin nur möglich, wenn diese in einem Lösungsmittel dissoziieren kann. Die Lösung des Phosphors in Phosphin oder flüssigem Ammoniak ist farblos und im Dunklen längere Zeit unverändert haltbar. Nach dem Eindampfen scheidet sie wieder farblosen Phosphor ab. Das Lösungsvermögen ist außerdem nur ganz geringfügig. Das Verhalten verflüssigten Schwefelwasserstoffs gegenüber Schwefel ist völlig analog. Erst Bestrahlung der Phosphorlösung in Phosphin, wobei der farblose Phosphor in eine amorphe, gelbe Form übergeht, führt, wie in meiner oben zitierten Arbeit beschrieben ist, zu einem $P_{12}H_6$ -ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $P_{12}H_{4,12}$. Es bedarf also eines geladenen Zentralions, um polyanionige Komplexbildung zu ermöglichen. So kann demnach erst die Umlagerung des Phosphins zum Ammoniumsalz zu einer solchen führen. Das in flüssigem Ammoniak gut dissoziierte Ammoniumsulfid ist deswegen in der Lage, im Gegensatz zu dem stets nur in kleinsten Konzentrationen vorhandenen Ammoniumphosphid, in wenigen Minuten große Mengen des zunächst als unlöslicher Bodenkörper vorliegenden Phosphors in den heteropolyanionigen, löslichen Komplex überzuführen.

Wenn nun aber $P_{12}H_6$ als polyanionige Säure [im Sinne von $(PH_3 \cdot P_5)_x$] aufzufassen wäre, müßte die Addition des Ammoniaks bzw. Piperidins glatt erfolgen. Statt dessen werden in manchen Fällen bis über $\frac{4}{5}$ des Phosphins verdrängt und erst der Rest bildet dann mit dem Phosphor Ammoniumpolyphosphid, wobei, wie gesagt, die Bindungsverhältnisse völlig andere werden.

In der vorangehenden Mitteilung hatte ich die Gesamtheit des vom amorphen Phosphor adsorbierten Phosphins in zwei durch unscharfen Übergang voneinander getrennte Anteile zerlegt. Der eine Teil liegt in reiner Oberflächenverdichtung vor und ist durch leichter kondensierbare Stoffe wie Ammoniak und Piperidin gut zu verdrängen. Der verbleibende Anteil, der, wie schon A. Stock beobachtete, erst oberhalb $250^\circ C$ schneller zu entweichen beginnt, sollte mehr im Innern des Phosphorgels „gelöst“ sein. Es ist vielleicht besser, zu sagen, daß dieser Anteil in einer wesentlich festeren adsorptiven Bindung vorliegt. Jedenfalls liegt zwischen 180 — 250° eine Phase wesentlich verlangsamter Phosphinabgabe. Dieser stärker gebundene Phosphinrest geht nun in Ammoniumsalz über und kann mit dem feinverteilten Phosphor schnell zum Polyphosphid stabilisiert werden, wobei die Reaktion quantitativ verläuft, d. h. das ganze, noch vorhandene Phosphin in stabiles Polyphosphid übergeht. Es ist dabei

wohl nur eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, daß das zu Beginn der Umsetzung mit Ammoniak verdrängte Phosphin nicht später langsam mit den phosphorreichen Anionen unter Bildung phosphorärmerer Komplexe reagiert.

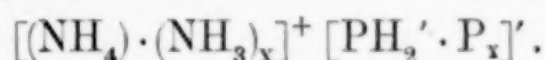
Jedenfalls besteht kein Anlaß, die Sorptionstheorie des festen Phosphorwasserstoffs zugunsten einer Auffassung als polyanionige Säure aufzugeben. Die Analogie zu den Polysulfiden ist deutlich. Aus Polysulfiden ließen sich bisher durch Ansäuren H_2S_2 und H_2S_3 ¹⁾ als Individuen isolieren. Bei der Bildung fällt der größte Teil des Schwefels zunächst in kolloider Form aus. Dieser Schwefel gibt beim Erwärmen Schwefelwasserstoff ab. Es ist naturgemäß schwer zu entscheiden, ob er als solcher vorlag oder aus noch adsorbiertem, durch Wärme zersetztem H_2S_2 oder höheren Polyschwefelwasserstoffen stammt. Die Bildung einer relativ stabilen, dem P_{12}H_6 etwa entsprechenden Phase ist aber dadurch erschwert, daß, umgekehrt wie im Falle des Phosphors, dieser Schwefel bestrebt ist, in den stabilen, rhombischen Schwefel überzugehen, der dem H_2S gegenüber ebensowenig Affinität äußert wie der farblose P_4 gegenüber Phosphin. H_2S_2 und H_2S_3 sind zweifellos nicht die freien polyanionigen Säuren der entsprechenden Polysulfide. Mit Spuren Alkali tritt bekanntlich zunächst völlige Zersetzung in Schwefelwasserstoff und kolloiden Schwefel ein. In einer langsam verlaufenden Sekundärreaktion kann dann erst durch das gebildete Alkalisulfid der ausgefallene Schwefel zum Polysulfid gelöst werden.

Die Identität der aus P_{12}H_6 einerseits und andererseits aus PH_3 , P_4 und flüssigem Ammoniak erhaltenen Ammoniumpolyphosphide bestätigt vielmehr aufs neue, daß der gesamte Wasserstoff im amorphen Phosphorwasserstoff Phosphinwasserstoff ist. Dagegen konnte die Richtigkeit der von R. SCHENK und A. STOCK ausgesprochenen Ansicht vom Salzcharakter der Ammoniak- und damit wohl auch der Piperidinverbindungen experimentell bewiesen werden.

E. ZINTL zeigte nun in den eingangs erwähnten Arbeiten, daß die polyanionigen Na-Salze der Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe nach Abpumpen des Ammoniaks, wobei als Zwischenstufen Ammine auftreten, in intermetallische Verbindungen übergehen. Er nimmt an, daß, so lange das Na-Ion in seiner kontrapolarisierenden Wirkung auf das komplexe Anion durch Umhüllung mit NH_3 -Molekülen behindert ist, im festen Zustand der Salzcharakter beibehalten wird.

¹⁾ J. BLOCH u. F. HÖHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 (1908), 1961.

Erst nach Zerstörung des Ammins äußert sich der deformierende Einfluß des freigelegten Natriumions und führt zur Umlagerung in eine echte intermetallische Phase. Es gehören nach E. ZINTL und H. KAISER¹⁾ zur Ausbildung solcher polyanionigen Salze zwei Stabilitätsbedingungen: 1. Stabilisierung des negativen Ions durch koordinierte weitere Atome und 2. Einhüllung des Kations unter Amminbildung. Diese Verhältnisse lassen sich wohl genau auf das Ammoniumion übertragen. Streng genommen resultiert daraus eine Schreibweise wie



Das Ammoniumpolyphosphid bildet, wie man aus dem Verhalten beim Abpumpen entnehmen kann, sehr ammoniakreiche Amine, deren quantitative Untersuchung noch durchgeführt wird. Nach dem Abpumpen des Ammoniaks kann sich naturgemäß in unserm Fall keine intermetallische Phase ausbilden. Wohl aber geht in dem Maße, wie das Ammin zusammenbricht, ein Teil der polyanionigen Phosphoratome in den kolloiden Zustand über unter Zerstörung der heteropolaren Salzstruktur. An ungealterten Ammoniumpolyphosphiden läßt sich dieser Vorgang beim Evakuieren bei 0° C sehr gut beobachten. Das ursprünglich dunkelrotbraune Salz nimmt einen schmutziggelben Ton an, der nach dem Versetzen mit Salzsäure momentan nach reingelb umschlägt²⁾. Diese ganzen Verhältnisse erklären, warum in den früher von mir untersuchten Ammoniak- bzw. Piperidinverbindungen keine stöchiometrischen Verhältnisse zwischen gebundener Base und Phosphin oder zwischen Phosphin und Phosphor aufgefunden wurden. Da die Präparate bei Zimmertemperatur zur Analyse kamen, waren die Ammine längst abgebaut und damit auch die Salzstruktur zum größten Teil zerstört.

Experimenteller Teil

1. Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks

Gewöhnliches Bombenammoniak wurde über festes KOH und Natriumdraht geleitet, dann über Natrium verflüssigt und bei – 70° C langsam in eine größere, trockene Vorratsapparatur kondensiert. Das Volumen dieses Teils war bekannt. Die entnommenen Ammoniakmengen konnten manometrisch bestimmt werden. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden jeweils 4 cm³ flüssiges Ammoniak in ein Leitfähig-

¹⁾ E. ZINTL u. H. KAISER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1932), 113.

²⁾ Die rote Farbe der Salze steht vielleicht mit der Polarisierung der koordinierten P-Atome im Zusammenhang und braucht nicht nur eine Folge der kolloiden Aggregation der komplexen Anionen zu sein.

keitsgefäß kondensiert. Die beiden blanken Pt-Elektroden standen ungefähr 0,8 cm auseinander und hatten eine doppelseitige Oberfläche von 2,2 cm². Die Bestimmung der Widerstandskapazität mit wäßriger KCl-Lösung ergab den Wert 0,308. Bei -55°C betrug der Widerstand des Ammoniaks

$$1,93 \cdot 10^{+6} \Omega.$$

Daraus ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa_{-55} = \frac{0,308}{1,93 \cdot 10^{+6}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Dieser Reinheitsgrad erwies sich als ausreichend. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde für alle nachfolgenden Messungen verwandt.

2. Leitfähigkeit des Phosphins

11,3 mg reinstes, durch Vakuumdestillation gereinigtes Phosphin wurden mit 4 cm³ flüssigem NH₃ zusammen in das Leitfähigkeitsgefäß kondensiert. Die Lösung wäre demnach, falls in dem angewandten Temperaturbereich völlige Lösung eintreten würde, 0,083 normal. Jedoch ist die Löslichkeit des Phosphins in Ammoniak nicht bekannt, so daß mit der Anwesenheit größerer Phosphinmengen im Dampfraum gerechnet werden muß. Der Wert sei deswegen vorläufig als Maximalwert angenommen. Das Äquivalentleitvermögen wurde darum noch nicht berechnet. Die mitgeteilten Werte dienen also nur einer ersten qualitativen Orientierung.

Widerstand bei -55° : 17 000 Ω

$$\kappa_{-55} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Daraus folgt gegenüber dem Wert des reinen Ammoniaks eine Zunahme um zwei Zehnerpotenzen.

3. Elektrolyse dieser Lösung

Nach Messung der Leitfähigkeit wurde dieselbe Lösung einer Elektrolyse bei 110 Volt Spannung unterworfen. Infolge des hohen Widerstandes war ein sehr geringer Umsatz zu erwarten. An beiden Elektroden wurden langsam eben sichtbare Glasbläschen frei. Die innerhalb 24 Stunden erhaltene Gasmenge wurde nach Einfrieren des Ammoniaks zur Molekulargewichtsbestimmung gebracht. Die wenige Milligramme betragende Menge gab ein Molekulargewicht von ungefähr 21. Es dürfte sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff handeln. Die Anode erhielt in dieser Zeit eine schwache Verfärbung nach gelb, die an einzelnen Stellen sich zu kleinen Inseln verdichtete. Der Beschlag stand aber in keinem Verhältnis zur durchgegangenen Strommenge. Nach Ablösen

mit konzentrierter HNO_3 gab er mit Ammonmolybdat die Phosphorsäurereaktion. Damit ist der Wanderungssinn des Phosphins sichergestellt. Offenbar liegt eine sehr geringe P^{-3} -Ionenkonzentration vor. Der Stromtransport wird hauptsächlich durch PH_2' -Ionen und in untergeordnetem Maße vielleicht durch PH'' -Ionen geleistet werden. Diese Ionen gehen anscheinend unter sich oder mit Ammoniak Sekundärreaktionen ein, ähnlich wie dies A. Stock¹⁾ bei der Elektrolyse des $(\text{NH}_4)_2(\text{B}_2\text{H}_4)$ feststellte, bei der er einen Eintritt von Aminogruppen in den Borwasserstoff beobachtete. Es kann daher bis zur Entwicklung einer zweckmäßigeren Versuchsmethodik keine nähere Aussage über die Art dieser Reaktionen gemacht werden. Die kleine Konzentration der P^{-3} -Ionen hat mich bestimmt, daß Ammoniumsalz vorläufig als $(\text{NH}_4)(\text{PH}_2)'$ zu formulieren und diesen Grundkörper auch im Ammoniumpolyphosphid anzunehmen, obwohl in den analogen Salzen E. Zintl's sicher das Zentralion mit der jeweils durch die Vertikalgruppe des periodischen Systems bestimmten Maximalladung auftritt. Vielleicht ermöglicht die polyanionige Komplexbildung den Übergang zum P^{-3} -Ion und Anlagerung von $3[\text{NH}_4]^+$ -Ionen.

4. Die Lösung von amorphem Phosphorwasserstoff (P_{12}H_6) in flüssigem Ammoniak

Es kamen zwei Präparate verschiedener Herstellung zur Anwendung. Das erste wurde durch langsame, über 14 Tage in Anspruch nehmende Zersetzung von reinstem P_2H_4 in einer evakuierten Glasbirne gewonnen, wodurch Oxydation und Bildung leitender Substanzen wegfiel. Die Darstellung des zweiten Präparates geschah nach der Vorschrift von A. Stock durch Zersetzen von P_2H_4 an Calciumchlorid. Die nach Auflösen des Calciumchlorids gewonnene Substanz okkludierte Spuren von CaCl_2 , die sich an der Stromleitung beteiligten. In Verbindung mit der beim Auswaschen nicht ganz zu vermeidenden Luftoxydation erklärt sich die gegenüber Präparat 1 etwas erhöhte Leitfähigkeit.

Präparat 1:

20 mg $(\text{NH}_4)\text{PH}_2 \cdot \text{P}_x$ in 4 cm³ NH_3 .

Widerstand bei -65°C : 1020 Ω ,

$\kappa_{-65} = 3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Präparat 2:

70 mg in 4 cm³ NH_3 .

Widerstand bei -65°C : 215 Ω

$\kappa_{-65} = 1,43 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Der Widerstand bei -45° sank auf 117,4 Ω .

¹⁾ A. Stock, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 93 (1931).

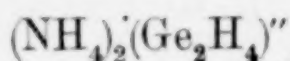
5. Darstellung eines amorphen Phosphorwasserstoffs aus Ammoniumpolyphosphid

In einem mit Schliff und Vakuumhahn versehenen Glasrohr wurden nacheinander 14,5 mg Phosphor und 3,8 mg Phosphin eindestilliert. (Der Dampfdruck des Phosphors bei Zimmertemperatur ist genügend hoch, um ein Eindestillieren in das gekühlte Glasrohr zu gestatten und dieses nach Entfettung des Schliffs zur Wägung zu bringen.) Nach den Wägungen wurden 5 cm³ Ammoniak eindestilliert und das Glasrohr abgeschmolzen. Über Nacht löste sich der farblose Phosphor quantitativ zu einer roten, klaren Lösung. Die ausgezogene Spitze des Glasröhrchens wurde im Vakuum geöffnet und der größte Teil des Ammoniaks bei -90°C von der erstarrten Lösung abgepumpt. Im Verlauf mehrerer Stunden wurde langsam auf 0° gebracht, wobei sich die anfangs rotbraune Masse schmutziggelb färbte. (Vgl. die theoretische Erörterung auf S. 331.) Eindestillieren konzentrierter Salzsäure lieferte sofort den hellgelben, amorphen Phosphorwasserstoff, der nach Auswaschen und Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur thermisch zersetzt wurde. Das Produkt gibt im Vakuum bei 140° bereits langsam Phosphin ab und verhält sich im übrigen völlig analog dem aus P_2H_4 dargestellten amorphen Phosphorwasserstoff.

6. Darstellung der heteropolyanionigen Salze des Schwefelwasserstoffs und Monogermans

Die Darstellung dieser Salze erfolgte im Prinzip genau wie in Abschnitt 5 beschrieben. Wie schon früher erwähnt, war die Auflösungsgeschwindigkeit des Phosphors bedeutend größer. Die Germaniumverbindung sieht zu Anfang gelb aus, wird nach wenigen Minuten dichroitisch und koaguliert zu rotbraunen Flocken. Die überstehende Lösung ist rotbraun. Während der Koagulation geht der Lösungsvorgang noch weiter. Die Lösung des Schwefelwasserstoffs zeigt nach Auflösen des gesamten Phosphors dieselbe Farbe wie eine Ammoniumpolyphosphidlösung. Beide Körper liefern nach Abpumpen des Ammoniaks und Ansäuern mit HCl orangerote Sorptionsverbindungen von H_2S bzw. GeH_4 an amorphen Phosphor. Die quantitative Untersuchung solcher und analoger Systeme wird noch durchgeführt.

Wie ein qualitativer Versuch zeigte, löst Digerman ebenfalls schnell Phosphor auf, indem primär der Grundkörper



entstehen mag, der dann zum heteropolyanionigen Komplex stabilisiert wird.

Die Bildung der salzartigen Grundkörper geht aus der Leitfähigkeitsmessung von GeH_4 und Ge_2H_6 in flüssigem Ammoniak hervor.

1. Monogerman. 8 mg in 4 cm³ Ammoniak.

$$\kappa_{-51^\circ} = 0,95 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\kappa_{-44^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

2. Digerman. 26 mg Ge_2H_6 , davon ein kleiner Rest ungelöst als Tröpfchen auf dem Gefäßboden liegend, in 4 cm³ Ammoniak.

$$\kappa_{-60^\circ} = 0,97 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\kappa_{-47^\circ} = 1,35 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

7. Bestimmung des mittleren Teilchengewichtes von Ammoniumpolyphosphid

Als Methode wurde die Messung der Dampfdruckerniedrigung des flüssigen Ammoniaks gewählt. Die Apparatur war gegenüber dem üblichen Verfahren etwas modifiziert, beruhte aber ebenfalls auf dem Kompensationsprinzip. Einzelheiten der Arbeitsweise sollen später in einem andern Zusammenhang mitgeteilt werden. Blindversuche mit Harnstoff bei einem Druck des reinen Ammoniaks von 314,5 bzw. 736,8 mm Hg lieferten als Molekulargewicht 61,33 und 60,65. Der letzte Wert weicht rund 1% von der Theorie ab.

41 mg Ammoniumpolyphosphid (Darstellung wie Präparat 1 in Abschnitt 4) wurden in 24,2 Millimolen flüssigem Ammoniak gelöst und die Dampfdruckerniedrigung (Δp) gegenüber reinem Ammoniak von 653 und 741,5 mm Dampfdruck bestimmt. Die Dampfdruckdifferenzen betrugen 0,40 und 0,50 mm. (Der Ablesefehler konnte durch Parallelschaltung eines Hg-Schrägrohrmanometers auf 0,05 mm reduziert werden.)

Nach Abrechnung des bei den beiden Versuchen in Dampfform vorliegenden Ammoniaks betrugen die Mengen flüssigen Ammoniaks (n_L) 23,2 und 23,03 Millimole. Das RAOULT'sche Gesetz liefert in der Form

$$n = \frac{\Delta p \cdot n_L}{p_0 - \Delta p},$$

worin p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bedeutet, für n , die Zahl der gelösten Millimole die Werte

$$0,014 \quad \text{und} \quad 0,015.$$

Daraus ergeben sich als mittlere Teilchengewichte die Zahlen
2881 und 2640.

Solange über die Größe des Dissoziationsgrades von Ammoniumpolyphosphid nichts bekannt ist, läßt sich aus den erhaltenen Werten das Molekulargewicht des kolloiden Anions nicht berechnen. Für dieses würde sich unter Einbeziehung der Dissoziation ein wesentlich über dem mittleren Teilchengewicht liegender Wert ergeben.

Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1938.

Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 11.¹⁾Über Phosphorpentachlorid
und Aluminium-Phosphor-Chlorid AlPCl_8 ²⁾

Von WERNER FISCHER und OTTO JÜERMANN

Mit einer Abbildung im Text

Das Phosphorpentachlorid schien sich in die früher³⁾ gefundenen Beziehungen zwischen thermischen Eigenschaften und Stellung im periodischen System nicht ganz einzufügen. Das konnte daran liegen, daß die Zweifel⁴⁾ berechtigt waren, die bezüglich der vorliegenden Dampfdruck-⁵⁾ und Dampfdichte⁶⁾-messungen am Phosphorpentachlorid aufgetaucht sind; es wurde deshalb eine Neubestimmung dieser Daten vorgenommen (Abschnitt I). Zur weiteren Charakterisierung unseres Stoffes wurden Dichte und Ausdehnungskoeffizient im geschmolzenen Zustand gemessen (II). Im Abschnitt III werden die Ergebnisse ausgewertet. — Schließlich folgen unter IV einige Beobachtungen über das System $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_5$ und die hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens bemerkenswerte Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5 = \text{AlPCl}_8$.

I. Sättigungsdrucke und Dampfdichte von Phosphorpentachlorid

Die Ausführung der Messungen erfolgte in einer Quarzapparatur mit angeschmolzenem Spiralmanometer in gleicher Weise, wie es früher⁷⁾ beschrieben wurde.

Zur Erhitzung des Substanzgefäßes diente ein mechanisch gerührtes Ölbad, zur Temperaturmessung benutzte man geeichte Anschützthermometer. — Die verwandten Präparate wurden durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor-

¹⁾ Nr. 10: W. FISCHER u. O. JÜERMANN, Dampfdrucke und Dampfdichten von Gallium III-Halogeniden. Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 227.

²⁾ D 25.

³⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 321, 336.

⁴⁾ M. VOLMER u. W. SCHULTZE, Z. physik. Chem. Abt. A. **156** (1931), 5; A. SMITH u. R. H. LOMBARD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **22** (1916), 33; J. Amer. chem. Soc. **37** (1915), 2055.

⁵⁾ A. SMITH u. R. P. CALVERT, J. Amer. chem. Soc. **36** (1914), 1363.

⁶⁾ C. HOLLAND, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **18** (1912), 234; vgl. W. NERNST, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **22** (1916), 37.

⁷⁾ W. FISCHER u. O. JÜERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 227.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 235.

trichlorid (Sdp. 76,0—76,5° C bei 767 mm Hg) unter Luftausschluß dargestellt und mehrfach im Chlorstrom sublimiert. Das Einbringen in die Meßapparatur erfolgte durch Sublimation im Vakuum, nur bei der Dampfdruckmeßreihe I im Chlorstrom. Wie die Analysen und die Übereinstimmung mit der Meßreihe II zeigen (vgl. unten), wird das Ergebnis durch diese verschiedenartige Vorbehandlung nicht beeinflußt.

Den Schmelzpunkt des Phosphorpentachlorids fanden wir bei dem Präparat II der Dampfdruckmessung zu $160 \pm 1^\circ \text{C}$; die Substanz war dabei in ein Quarzröhrchen mit geringem schädlichem Raum eingeschmolzen; die Erhitzung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von weniger als 1° je Minute. Die Literaturwerte (z. T. Erstarrungspunkte) streuen:

- 148° C vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tab., Hw.,
 149° C W. BILTZ und K. JEEP¹⁾,
 163—164° C S. SUGDEN²⁾,
 159—160,5° C MOUREU, MAGAT, WETROFF³⁾.

Diese Unterschiede lassen sich ohne Zwang zurückführen auf die Steilheit des Schmelzpunktsmaximums, durch welche das Phosphorpentachlorid im System PCl_3/Cl_2 ausgezeichnet ist¹⁾, und die dadurch bedingte starke Abhängigkeit des Schmelzpunktes von kleinen Schwankungen in der Zusammensetzung. Hingegen scheint uns die Annahme MOUREU's und seiner Mitarbeiter³⁾, wonach das Schmelzen des Phosphorpentachlorids von einer Strukturumwandlung begleitet sein soll, nicht bewiesen zu sein, zumal diese Autoren über die Abkühlungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeiten, über die Analysen ihrer Präparate usw. keine genauen Angaben machen.

Nach Beendigung der Meßreihen verblieb in allen Fällen eine geringe, bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Fremdtension (Dampfdruckmeßreihe I: 15 mm, II: 25 mm; Dampfdruckmeßreihe I: 6 mm, II: 2 mm Hg). Die Ursache (Feuchtigkeitsspuren, Umsetzung mit dem Quarz?) vermögen wir nicht sicher anzugeben. Die in den Tabellen weiter unten angegebenen Druckwerte sind bereits in der früher geschilderten Weise⁴⁾ entsprechend korrigiert. Die geringe Größe der Fremdtension und die Übereinstimmung der Ergebnisse je zweier Meßreihen trotz verschiedener Größe der Fremdtension sprechen dafür, daß keine nennenswerte Fälschung der Resultate dadurch hervorgerufen sein kann.

Die gefundenen Sättigungsdrucke sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie schließen sich der unten angegebenen Interpolationsformel gut an, wie die darnach zurückberechneten Werte in der vorletzten und die Differenzen in der letzten Spalte zeigen. Die Unterschiede zwischen den beiden Meßreihen I und II sind von der Größenordnung

¹⁾ W. BILTZ u. K. JEEP, Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927), 32.

²⁾ S. SUGDEN, J. chem. Soc. London 1927 1182.

³⁾ H. MOUREU, M. MAGAT u. G. WETROFF, Compt. rend. 203 (1936), 257; vgl. auch Compt. rend. 205 (1937), 276.

⁴⁾ W. FISCHER u. O. RAHLFS mit B. BENZE, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932), 9—12.

Tabelle 1
Dampfdrucke von festem Phosphorpentachlorid

Vers. Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	T° abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P mm Hg	log p gef.	log p ber.	$\Delta \log p$
II, 6	100,5	373,6	2,677	40,2	1,604	1,604	$\pm 0,000$
II, 10	108,2	381,3	2,623	60,5	1,782	1,795	$- 0,013$
II, 8	111,6	384,7	2,599	75,1	1,876	1,876	$\pm 0,000$
I, 11	117,6	390,7	2,560	110,7	2,044	2,017	$+ 0,027$
II, 7	120,8	393,9	2,539	115,8	2,064	2,090	$- 0,026$
I, 16	127,7	400,8	2,495	178,1	2,251	2,244	$+ 0,007$
II, 3a	132,5	405,6	2,465	222,0	2,346	2,348	$- 0,002$
1)	133,3	406,4	2,461	228,8	2,359	2,365	$- 0,006$
II, 3	133,9	407,0	2,457	238,0	2,377	2,378	$- 0,001$
I, 12	136,5	409,6	2,442	276,1	2,441	2,433	$+ 0,008$
I, 18	140,3	413,4	2,418	335,4	2,526	2,512	$+ 0,014$
I, 18a	140,6	413,7	2,417	340,0	2,531	2,518	$+ 0,013$
II, 4	147,4	420,5	2,379	446,3	2,650	2,656	$- 0,006$
I, 13	147,6	420,7	2,378	456,7	2,660	2,660	$\pm 0,000$
I, 9	148,2	421,3	2,373	451,3	2,655	2,672	$- 0,017$
I, 8	149,0	422,1	2,369	484,7	2,686	2,688	$- 0,002$
I, 17a	151,1	424,2	2,357	540,0	2,732	2,729	$+ 0,003$
I, 17	151,6	424,7	2,355	543,7	2,735	2,739	$- 0,004$
I, 5	152,3	425,4	2,351	587,1	2,769	2,752	$+ 0,017$
II, 1	153,6	426,7	2,343	581,9	2,765	2,778	$- 0,013$
I, 7	157,8	430,9	2,320	712,4	2,853	2,858	$- 0,005$
I, 6	158,1	431,2	2,319	721,8	2,858	2,864	$- 0,006$

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{16100}{4,57 \cdot T} + 11,034$$

Sublimationstemperatur₇₆₀: 432° abs. = 159° C,

Analyse nach beendiger Messung: Präp. I: 85,33 % Cl 15,00 % P
 Präp. II: 85,04, 84,96 % Cl 14,63, 14,89 % P
 Ber.: 85,11 % Cl 14,89 % P.

der Schwankungen innerhalb einer Reihe. Die oben erwähnten Messungen von SMITH und CALVERT gehen bei mittleren und tiefen Temperaturen gut mit unseren zusammen, liegen aber bei hohen Temperaturen bis zu 15% tiefer. Die Ursache dieser Abweichung dürfte darin liegen, daß die Druckmessung bei uns statisch erfolgte, während SMITH und CALVERT nach einem dynamischen Verfahren arbeiteten, das bei geringer Verdampfungsgeschwindigkeit des untersuchten Stoffes, wie sie sublimierende Stoffe meist aufweisen²⁾, leicht zu niedrige Werte ergeben kann.

Überdies liefern die Dampfdruckangaben dieser Autoren, logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, eine Kurve von starker und außerdem ungleichmäßiger Krümmung, die für den Unterschied der Molekular-

¹⁾ Im Verlauf der Dampfdichtemeßreihe I erhaltener Wert.

²⁾ Vgl. W. FISCHER u. O. RAHLFS mit B. BENZE, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932), 23, 27.

wärmen $C_{p, \text{fest}} - C_{p, \text{Gas}}$ den unwahrscheinlich hohen Wert von fast 80 cal/Mol fordern würde. Aus unseren Messungen folgt für diese Differenz ein plausibler Wert von etwa 10 cal/Mol¹⁾; da die entsprechende geringe Krümmung der logarithmischen Kurve aber die Fehlergrenzen nicht übersteigt, haben wir bei der Wahl der Interpolationsgleichung jene Differenz gleich 0 gesetzt.

Tabelle 2 enthält unsere Messungen des Dissoziationsgleichgewichtes: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ im Gaszustande. Bei dem Gesamtdruck P und der Temperatur T_B ergeben sich die Partialdrucke $p_1 = p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2}$ und $p_2 = p_{\text{PCl}_5}$ und damit die Gleichgewichtskonstante $K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$ in ähnlicher Weise wie früher²⁾.

Nach jeder Meßreihe wurde die Substanzmenge ausgewogen und analysiert. Als Mittel der — um $\pm 0,2\%$ schwankenden — Werte für Auswaage und Cl- bzw. P-Bestimmung ergab sich die angewandte gesamte Substanzmenge M . Subtrahiert man von dieser die (unter Berücksichtigung der Dissoziation auf Millimole PCl_5 umgerechnete) Menge M_K , die sich in dem kleinen schädlichen

Tabelle 2
Dampfdichtemessungen an Phosphorpentachlorid

Vers. Nr.	T_B^0 abs.	P mm Hg	T_K^0 abs.	M_K	M_B	m in Milli- molen	p_1	p_2	$\log K_p$ gef.	$\log K_p$ ber.	Δ $\log K_p$
				in Millimolen PCl_5							
in mm Hg											
I, 9	422,6	436,8	505	0,011	1,454	1,626	46,2	344,4	0,79	0,90	-0,11
II, 9	425,8	109,3	520	0,003	0,322	0,409	23,2	62,9	0,93	0,98	-0,05
I, 8	430,3	458,6	505	0,012	1,453	1,677	61,3	336,0	1,05	1,10	-0,05
I, 7	442,7	483,6	500	0,013	1,452	1,718	74,9	333,8	1,22	1,41	-0,19
II, 11	445,3	127,3	535	0,003	0,322	0,456	37,4	52,5	1,43	1,47	-0,04
I, 4	446,4	511,1	500	0,014	1,451	1,801	99,3	312,5	1,50	1,49	+0,01
I, 3	454,0	539,6	505	0,014	1,451	1,870	120,8	298,0	1,69	1,67	+0,02
II, 2	457,9	141,9	520	0,003	0,322	0,494	49,4	43,1	1,75	1,76	-0,01
I, 2	464,5	581,2	500	0,016	1,449	1,968	153,3	274,6	1,93	1,91	+0,02
II, 10	471,0	154,0	525	0,003	0,322	0,521	58,8	36,4	1,98	2,05	-0,07
I, 1	473,1	617,5	500	0,017	1,448	2,053	182,0	253,5	2,12	2,09	+0,03
II, 3	501,9	183,0	515	0,004	0,321	0,581	81,9	19,2	2,54	2,67	-0,13
I, 5	502,2	741,7	510	0,020	1,445	2,323	280,3	181,1	2,64	2,67	-0,03

Meßreihe:

I

II

Substanzmenge: $M = 1,465$

0,325 Millimole PCl_5 ,

Volumina: $B = 98,12$

99,38 cm³,

$K = 1,43$

1,43 cm³,

$$\log K_p = \log \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} \text{ (mm Hg)}} = - \frac{20\,000}{4,57 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 6,66.$$

¹⁾ Die — für eine exakte Rechnung notwendige — Berücksichtigung der teilweisen Dissoziation des Dampfes in $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ändert diesen Wert praktisch nicht.

²⁾ W. FISCHER u. O. JÜBERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 229.

Raum K des Manometers und der Verbindungskapillare bei der Temperatur T_K befindet, so erhält man die in der Substanzbirne vom Volumen B vorhandene PCl_5 -Menge: $M_B = M - M_K$. Nach den Gasgesetzen ergeben sich die in der Birne B bei der Temperatur T_B enthaltenen Millimole gasförmiger Substanz

zu: $m = \frac{P \cdot B}{R \cdot T_B}$. Sind n_1 Millimole dissoziiert, n_2 Millimole undissoziiert, so

gilt ferner: $n_1 + n_2 = M_B$; $2n_1 + n_2 = m$. Dann folgt: $n_1 = m - M_B$; $p_1 = \frac{n_1}{m} \cdot P$; $p_2 = P - 2p_1$.

NERNST¹⁾ leitete aus HOLLAND's Messungen eine Interpolationsgleichung ab, definierte aber als Gleichgewichtskonstante K_p das Reziproke unseres obigen Ausdruckes und maß die Drucke in Atmosphären. Formt man entsprechend um, so erhält man die am Fuße der Tabelle 2 angeführte Gleichung. Die danach zurückberechneten Werte (vgl. die letzten Spalten der Tabelle 2) zeigen, daß unsere beiden Meßreihen sich dieser Gleichung gut anschließen, obwohl HOLLAND seine Messungen bei wesentlich höheren Drucken (760–3400 mm Hg) durchgeführt hat. Die stark abweichenden Ergebnisse von SMITH und LOMBARD²⁾ sind demnach als überholt zu betrachten, zumal die von diesen Autoren verwandte Meßmethode auch bei anderer Gelegenheit³⁾ versagt hat.

II. Dichte des geschmolzenen Phosphorpentachlorids

[Messungen von A. KÖNNEKER⁴⁾]

Ein Dilatometer von etwa 2,5 cm³ Fassungsvermögen mit einer Kapillare, deren Skala 0,001 cm³ \approx 0,5 ‰ zu schätzen erlaubte, wurde im Chlorstrom unter Luftausschluß mit PCl_5 beschickt, im Vakuum abgeschmolzen und in einem gerührten Ölbad erhitzt. Temperaturmessung mit geeichten Anschützthermometern. Ablesung bei steigender und fallender Temperatur nach jeweils 10 Minuten Temperaturkonstanz. Analyse nach beendeter Messung: 15,01 % P (ber.: 14,89); 85,09 % Cl (ber.: 85,11).

Die Ergebnisse einer Meßreihe sind in Tabelle 3 vereinigt. Eine zweite Meßreihe in einem Dilatometer mit etwas weiterer Meßkapillare, also geringerer Meßgenauigkeit, ergab Werte, die sich mit entsprechend größerer Streuung der gleichen Interpolationsgleichung anpassen.

¹⁾ W. NERNST, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22 (1916), 37.

²⁾ A. SMITH u. R. H. LOMBARD, J. Amer. chem. Soc. 37 (1915), 2055; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22 (1916), 33.

³⁾ Vgl. die Richtigstellung durch H. BRAUNE u. S. KNOKE, Z. physik. Chem. 135 (1928), 49.

⁴⁾ Ausgeführt 1933 im Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Tabelle 3
Dichte von geschmolzenem Phosphorpentachlorid.
Einwaage 3,953 g

$t^{\circ}\text{C}$	cm^3	d_4^t		Δ
		gef.	ber.	
162	2,480	1,594	1,595	- 0,001
165	2,486	1,590	1,590	\pm 0,000
170	2,505	1,578	1,580	- 0,002
175	2,518	1,570	1,570	\pm 0,000
180	2,532	1,561	1,561	\pm 0,000
185	2,546	1,553	1,552	+ 0,001
190	2,564	1,542	1,542	\pm 0,000

$$d_4^t = 1,599 - 0,0019 (t - 160)$$

$$\text{relativer Ausdehnungskoeffizient: } a = \frac{0,0019}{1,599} = 119 \cdot 10^{-5}.$$

III. Auswertung; Beurteilung des Phosphorpentachlorids

Eine Zusammenstellung der in Abschnitt I gewonnenen Ergebnisse zeigt Tabelle 4. Unter „effektiver“ Sublimationswärme σ ist dabei die Wärmetönung verstanden, die sich nach der Interpolationsformel unter Tabelle 1 für die Verdampfung zu dem gasförmigen Gleichgewichtsgemisch von PCl_5 , PCl_3 und Cl_2 ergibt; unter „effektiver“ Sublimationstemperatur diejenige Temperatur, bei der der Gesamtdruck jenes Gasgemisches gleich 760 mm Hg wird. Für Vergleiche mit anderen Stoffen sind aber diese Größen auf die Verdampfung zu reinem, undissoziiertem PCl_5 zu beziehen und so von einer Entstellung durch die hineingreifende teilweise Dissoziation des gesättigten Dampfes zu befreien. Zu diesem Zweck wurden die beobachteten Sättigungsdrucke mit Hilfe der für die betreffende Temperatur inter- bzw. extrapolierten Konstanten K_p des Dissoziationsgleichgewichts rechnerisch in die Partialdrucke zerlegt. Die so erhaltene „Partialsättigungskurve“ für PCl_5 schneidet die Ordinate für 760 mm bei 439° abs. (extrapolierte „Partialsublimationstemperatur“ $T'_{\text{sbl.}}$); aus dieser Partialdruckkurve folgt nach dem 2. Hauptsatz als Sublimationswärme für den Übergang in undissoziiertes gasförmiges PCl_5 $\sigma' = 15,5 \text{ kcal/Mol.}$ — Aus der Interpolationsgleichung für das Dissoziationsgleichgewicht (vgl. Tabelle 2) erhält man bei der mittleren Meßtemperatur von $\sim 200^{\circ}\text{C}$ für die Dissoziationswärme den Wert $D = 22 \text{ kcal/Mol.}$

Die Molekülaggregate unter den Halogeniden hatten wir früher¹⁾ nach ihren thermischen Eigenschaften in zwei Gruppen

¹⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 321.

Tabelle 4

Thermische Daten von Phosphorpentachlorid

Schmelztemperatur	$T_F = 160^\circ \text{C} = 433^\circ \text{abs.}$
Effektive Sublimationstemperatur	$T_{\text{Sbl.}} = 159^\circ \text{C} = 432^\circ \text{abs.}$
Effektive Sublimationswärme bei 100—160° C .	$\sigma = 16,1 \text{ kcal/Mol}$
Extrapol. „Partial-Subl.-Temperatur“ für $p_{\text{PCl}_5} = 760 \text{ mm.}$	$T'_{\text{Sbl.}} = 166^\circ \text{C} = 439^\circ \text{abs.}$
Sublimationswärme: $\text{PCl}_5 \xrightarrow{\text{fest}} \text{PCl}_5 \xrightarrow{\text{gasf. undis.}}$	$\sigma' = 15,5 \text{ kcal/Mol}$
Dissoziationswärme: $\text{PCl}_5 \xrightarrow{\text{gasf.}} \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{gasf. gasf.}}$ bei $\sim 200^\circ \text{C.}$	$D = 22 \text{ kcal/Mol}$
Dissoziationsgrad im gesättigten Dampf b. 160° C:	$\alpha = 13,5 \%$

unterteilen können. Beide sind — im Gegensatz zu den Übergangsgliedern zwischen Ionen- und Molekülaggagaten — hinsichtlich fast aller damals betrachteter Charakteristika „normal“ und unterscheiden sich voneinander nur insofern, als bei der einen Gruppe (Typus SiCl_4) der Schmelzpunkt wesentlich tiefer als der Siedepunkt liegt (meist ist in absoluter Zählung $T_F / T_{\text{sd}} \approx 2/3$), während die Vertreter der anderen Gruppe bei Atmosphärendruck sublimieren oder dicht unter dem Siedepunkt schmelzen; es sind dies die Halogenide von Elementen hoher Wertigkeit (Typus SF_6).

Im allgemeinen ordnet sich das Phosphorpentachlorid dieser letzteren Gruppe zu¹⁾. Als weitere Merkmale, die diesen Stoff als Molekülaggagat kennzeichnen, können wir nunmehr anführen: Der relative Ausdehnungskoeffizient ordnet sich mit $119 \cdot 10^{-5}$ (vgl. Tabelle 3) denen anderer Molekülaggagaten (etwa 80 bis $130 \cdot 10^{-5}$)²⁾ gut zu. Die Volumenverhältnisse unterscheiden sich ebenfalls nicht von denen anderer typischer Molekülaggagaten, wie ein Vergleich mit der Abb. 6a unserer früheren Abhandlung³⁾ lehrt; für PCl_5 ergibt

¹⁾ Insbesondere fanden A. VOIGT u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 133 (1924) 290, daß geschmolzenes PCl_5 — wie alle Molekülaggagaten — den elektrischen Strom nicht leitet. Daß das Isolationsvermögen im kristallisierten Zustand ein wenig geringer, die Dielektrizitätskonstante etwas größer als im geschmolzenen ist, wie es J. H. SIMONS u. G. JESSOP, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931), 1263 feststellten, zwingt nicht zu der Annahme, daß der Kristall den Charakter eines Übergangsgliedes zu den Ionenaggagaten besitze; die genannten Autoren ziehen zur Erklärung auch nur die Vermutung heran, daß die Molekülsymmetrie im Kristall geringer sei.

²⁾ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926), 305.

³⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 339.

sich nämlich aus unseren oben mitgeteilten Messungen: Volumen der Schmelze beim Schmelzpunkt/Volumen des Kristalls beim absoluten Nullpunkt $= 130,3/91,5^1) = 1,42_5$; Volumen der Schmelze beim Siedepunkt/Volumen des Kristalls beim Nullpunkt $= 130,1/91,5 = 1,42^2)$ und abs. Schmelzpunkt/abs. Sublimationspunkt $= 433/432 = 1,00^3)$. Auch nach der Größe des Quotienten aus Parachor und Nullpunktvolumen, in dem BILTZ und HÜLSMANN einen empfindlichen Indikator zur Unterscheidung der Molekülaggregate von salzartigen und salzähnlichen Stoffen fanden, erweist sich das Phosphorpentachlorid als echtes Molekülaggregat³⁾.

Früher⁴⁾ schien uns mit diesen Tatsachen nicht ganz in Einklang zu stehen, daß sich der LE CHATELIER-Quotient, Sublimationswärme/Sublimationstemperatur $= 36$, um 6 Einheiten größer als der Normalwert⁴⁾ ergab; d. h. das Phosphorpentachlorid verhielt sich in dieser Hinsicht wie ein Übergangsglied zu den salzartigen Stoffen. Mit unseren neuen Werten nach Tabelle 4, und zwar des strengeren Vergleichs halber mit den auf undissoziierten PCl_5 -Dampf bezogenen, folgt nunmehr $\sigma' / T_{\text{sbl}} = 15500 / 439 = 35$; also zwar eine wenig niedrigere, aber immer noch relativ hohe Zahl. Da nach allen anderen Kriterien, wie oben ausgeführt, an dem Charakter des Phosphorpentachlorids als Molekülaggregat nicht mehr zu zweifeln ist, glauben wir eine bereits früher gemachte Beobachtung zu folgender Aussage erweitern zu müssen: Bei den Halogeniden zeichnen sich unter den Molekülaggregaten hoher Valenzzahl diejenigen mit den ungeraden Wertigkeiten 5 und 7 außer durch einen hohen Schmelzpunkt auch durch große Werte der Sublimationswärme σ und eventuell der Sublimationsentropie σ/T_{sbl} aus; vielleicht ist dies auf die geringe Molekülsymmetrie und deren Einfluß auf die Kristallstruktur und auf die chemische Konstante zurückzuführen. Zu den früher⁴⁾ in diesem Zusammenhang bereits erwähnten Beispielen AsF_5 und JF_7 können wir nunmehr auch noch das Phosphorpentafluorid hinzufügen, das nach LINKE und ROHRMANN⁵⁾ eine

¹⁾ Nach W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934. S. 33.

²⁾ Es macht für die Größe dieser Quotienten praktisch nichts aus, ob man dabei, wie es oben geschehen ist, als Siedepunkt die „effektive“ Sublimationstemperatur oder die rechnerisch ermittelte Temperatur einsetzt, bei der der PCl_5 -Partialdruck über der Schmelze gleich 1 Atm. ist.

³⁾ W. BILTZ u. O. HÜLSMANN, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Fachgr. III. N. F. 1 (1936), Nr. 14. S. 147.

⁴⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 334, 336.

⁵⁾ R. LINKE u. W. ROHRMANN, Z. physik. Chem. Abt. B 35 (1937), 258.

Sublimationsentropie von $6940/189 = 37$ gegenüber einem Normalwert von $27^1)$ besitzt. Daß hier die Abweichung noch größer als beim Phosphorpentachlorid ist, steht mit der Tatsache in Einklang, daß das Phosphorpentafluorid den Übergangsgliedern noch etwas näher steht; aber die Abweichung ($+10$ Einheiten) ist größer als bei dem benachbarten, bereits den Übergangsgliedern zugehörnden Siliciumtetrafluorid ($+8$), worin wir wiederum den Einfluß der ungeraden Valenzzahl erkennen.

IV. Über das System $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_5$

In der älteren Literatur²⁾ finden sich Angaben über eine Doppelverbindung von Phosphorpentachlorid mit Aluminiumchlorid der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$, die erst oberhalb 400°C flüchtig sein soll, und zwar unzersetzt. Dies Verhalten bedeutet eine unerwartet große Beständigkeit der Verbindung, die um so bemerkenswerter ist, weil die Komponenten PCl_5 und AlCl_3 wesentlich tiefer, in dem Gebiet von $160\text{--}190^\circ \text{C}$ schmelzen und sublimieren und sich bei 400°C sogar schon im überkritischen Gebiet befinden [kritische Temperaturen: AlCl_3 $356,5^\circ \text{C}^3)$; PCl_5 $372^\circ \text{C}^4)$], weil ferner Phosphorpentachloriddampf von Atmosphärendruck bei 400°C praktisch vollständig in PCl_3 und Cl_2 zerfallen ist und weil schließlich andere Doppelverbindungen aus zwei einander im thermischen Verhalten ähnlichen Halogeniden sich bei weitem nicht in diesem Ausmaße von ihren Komponenten unterscheiden⁵⁾. Unter diesen Umständen schien uns eine Untersuchung dieser Verbindung im Hinblick auf die Fragestellung der vorliegenden Arbeitsreihe interessant zu sein.

¹⁾ Vgl. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 334.

²⁾ R. WEBER, Pogg. Ann. **107** (1859), 377; J. prakt. Chem. (1) **76** (1859), 408; E. BAUDRIMONT, Ann. Phys. Chim. (4) **2** (1864), 41; Compt. rend. **55** (1862), 363; J. prakt. Chem. (1) **88** (1863), 80. Vgl. GMELIN's Hdb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Al [B], S. 212.

³⁾ PRIDEAUX, Far. Soc. **6** (1911), 155.

⁴⁾ L. ROTINJANZ u. W. SUCHODSKY, Z. physik. Chem. **87** (1914), 635.

⁵⁾ Die formal analoge Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{FeCl}_3$ z. B. schmilzt schon bei 98° und siedet oberhalb 280° ; vgl. GMELIN's Hdb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Fe [B], S. 779. Auch $\text{BBr}_3 \cdot \text{PCl}_3$ unterscheidet sich nur wenig von den Komponenten; vgl. E. WIBERG u. K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933), 94. Andere Doppelhalogenide der genannten Art verhalten sich ähnlich; vgl. die Literaturzusammenstellung bei: A. WERNER u. P. PFEIFFER, Neuere Anschauungen, Braunschweig 1923, 5. Aufl. S. 96.

Wir führten zunächst in der S. 337 erwähnten Anordnung eine Reihe von orientierenden Dampfdichtebestimmungen an einem Gemisch des Molverhältnisses $53 \text{ PCl}_5 : 47 \text{ AlCl}_3$ im Temperaturgebiet von $450\text{--}640^\circ \text{C}$ bei Drucken von $230\text{--}350 \text{ mm Hg}$ durch; dabei fanden wir ein um $10\text{--}20\%$ größeres Molekulargewicht, als es sich aus der Einwaage — unter Berücksichtigung der Dissoziation der beiden Komponenten — errechnet. Es bildet sich also tatsächlich eine Verbindung, die aber unter den obigen Bedingungen im Gaszustande zum größeren Teil in die Komponenten zerfallen ist; die Beobachtung über ihre „unzersetzte“ Destillierbarkeit muß also wohl ähnlich wie die Sublimation von Ammoniumchlorid gedeutet werden.

Zur systematischen Prüfung der Verbindungsfähigkeit unserer beiden Komponenten miteinander nahmen wir ferner das Schmelzpunktsdiagramm auf; wegen wesentlicher experimenteller Schwierigkeiten, die dabei auftraten (außer der starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit Bildung zähflüssiger Schmelzen mit Neigung zur Unterkühlung, Überschneidung der Versuchsbedingungen mit dem kritischen Zustand des Phosphorpentachlorids), verzichteten wir auf die Klärung aller Einzelheiten.

Die Herstellung der Gemische geschah in der Weise, daß Kölbchen mit annähernd dosierten¹⁾ Mengen der beiden Komponenten geöffnet und rasch in ein Quarzrohr gebracht wurden, das sofort evakuiert und abgeschmolzen wurde; dann sublimierte man den Inhalt der Kölbchen vollständig in einen Ansatz des Quarzrohres, der nach dem Abschmelzen und Homogenisieren des Präparates zur Untersuchung der Schmelzerscheinungen diente. Die Substanzmenge betrug meist $1\text{--}2 \text{ g}$. Die genauen Massen der Komponenten erhielt man entweder durch Zurückwägen der leeren PCl_5 - und AlCl_3 -Kölbchen oder durch Analyse nach Beendigung der Schmelzpunktsbestimmung. Dabei wurde nach LUNDELL und KNOWLES²⁾ das Aluminium mit Oxychinolin und Ammoniak doppelt gefällt und im Filtrat nach Zerstörung des Fällungsmittelüberschusses die Phosphorsäure als Magnesium-Ammonium-Phosphat abgeschieden. Man kann auch umgekehrt zuerst die Phosphorsäure unter Bindung des Aluminiums mit Weinsäure fällen, doch erhielten wir darnach bei Vorversuchen stets etwas zu hohe Werte.

Die Schmelzerscheinungen wurden erstens unter Erhitzung in einem Ölbade oder — bei hohen Überdrucken im Inneren der Gefäße — in einem elektrischen Kreuzröhrenofen durch direkte Beobachtung oder zweitens durch thermische Analyse untersucht, wobei Gefäße mit derart eingeschmolzenem Thermoelementschutzrohr verwandt wurden, daß die Lötstelle etwa in die Mitte der Substanz zu liegen kam. In beiden Fällen wurde bei steigender und fallender Temperatur beobachtet.

¹⁾ In der bei W. FISCHER u. O. RAHLES mit B. BENZE, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932), 6; Anm. 1 beschriebenen Weise.

²⁾ G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES, Bur. Standards J. Res. 3 (1921), 91.

Die Ergebnisse zeigt Abb. 1. Die angegebenen Molprozent beziehen sich auf das einfache Formelgewicht von AlCl_3 . Die Liquiduskurve zeigt ein Maximum bei 50 Mol-% und etwa 380° entsprechend der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5 = \text{AlPCl}_6$.

Die Mischungen mit 0–50 Mol-% PCl_5 scheinen im wesentlichen ein eutektisches System zu bilden. Bei 23–38 Mol-% PCl_5 traten zähflüssige Schmelzen und erhebliche Unterkühlungserscheinungen auf, wie man es in der Nähe des Eutektikums oft findet¹⁾; diese Proben erstarrten bei Raumtemperatur nach einigen Tagen, bei 0° in einigen Stunden, zeigten aber beim Erwärmen auf 30° bereits wieder flüssige Anteile, so daß die eutektische Temperatur bei etwa 25° liegen dürfte. — Der flache Abfall der Liquiduskurve bei geringen PCl_5 -Gehalten war aus thermodynamischen Gründen wegen der abnorm großen Schmelzwärme²⁾ des Aluminiumchlorids zu erwarten. — Unterhalb 23 und oberhalb 38 Mol-% PCl_5 ließ sich das Eutektikum nicht mehr beobachten; das kann an seiner in diesen Gebieten geringen relativen Menge und an der für empfindliche Messungen wenig geeigneten Versuchsanordnung liegen; zwischen 40 und 50 Mol-% PCl_5 vermuten wir aber ein Mischkristallgebiet, weil die in der Abbildung mit Kreuzen eingetragenen Effekte, die besonders deutlich auf den Anheizkurven auftraten, sich bei höheren AlCl_3 -Konzentrationen zu niedrigeren Temperaturen verschieben; da diese Effekte bei 50 Mol-%

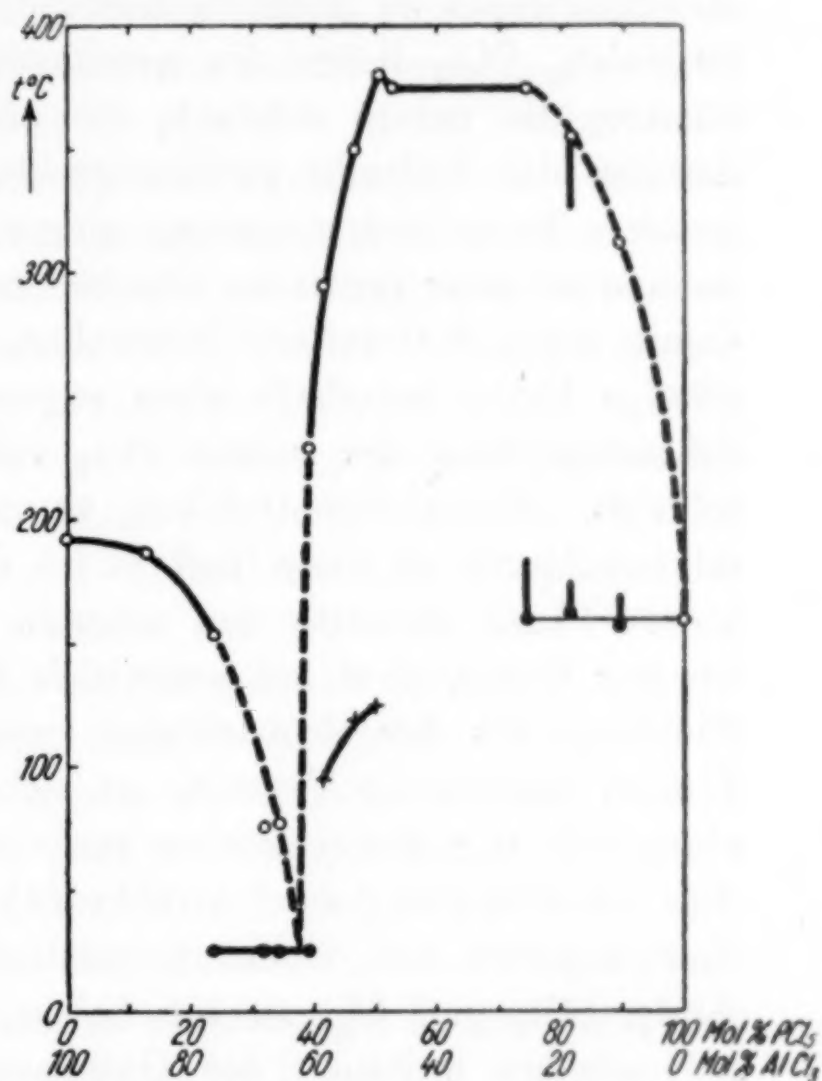


Abb. 1. Schmelzpunktsdiagramm des Systems $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_5$.

- letztes Schmelzen bzw. erstes Erstarren
- erstes Schmelzen bzw. letztes Erstarren
- + wahrscheinlich polymorphe Umwandlung

¹⁾ Die eutektische Konzentration wurde nicht genau festgestellt; deshalb ist die Liquiduskurve in diesem Teil gestrichelt gezeichnet.

²⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 200 (1931), 332.

am deutlichsten waren, handelt es sich wahrscheinlich um eine Umwandlung der Verbindung AlPCl_6 . Dieser Effekt konnte nicht bis zu PCl_5 -Konzentrationen von mehr als 50 Mol-% verfolgt werden, weil man hier wegen der hohen Dampfdrucke der Gemische allein auf visuelle Beobachtung beschränkt war.

In dem Gebiet von 50 — 100 Mol-% PCl_5 besteht eine Mischungslücke im flüssigen Zustande. Die Proben mit 74, 82 und 89 Mol-% PCl_5 ließen im geschmolzenen Zustande deutlich zwei flüssige (die untere schwach, die obere kräftig gelb gefärbt) und darüber eine hellgelbe gasförmige Phase unterscheiden. Bei geringer weiterer Temperatursteigerung gingen die beiden oberen Schichten ineinander über (kritische Erscheinung des Phosphorpentachlorids); damit steht die weitere Beobachtung in Einklang, daß die obere flüssige Phase innerhalb eines engen Bereiches¹⁾ in der Nähe des Schmelzpunktes des reinen PCl_5 vollständig erstarrte und wieder schmolz. Phosphorpentachlorid vermag also höchstens wenig Aluminiumchlorid zu lösen und bildet die obere flüssige Phase. Die untere Phase erstarrte und schmolz ebenfalls vollständig innerhalb weniger Grade, aber bei wesentlich höherer Temperatur. Nicht in Einklang mit der Beobachtung zweier nicht mischbarer flüssiger Phasen scheint die Tatsache zu stehen, daß die schwerere Schicht einen mit der Konzentration veränderlichen Schmelzpunkt besitzt; dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß wir es bei den hohen Temperaturen mit einem pseudoternären System (Komponenten: AlCl_3 , PCl_3 und Cl_2) zu tun haben, und daß die Gleichgewichte, insbesondere zwischen der Gasphase und der unteren flüssigen Schicht, sich nur unvollständig einstellten, weil es bei diesen Versuchen nahe den kritischen Bedingungen nicht möglich war, die Proben zu rühren. Für diese Erklärung spricht die Beobachtung, daß bei der daraufhin besonders untersuchten Probe mit 82 Mol-% PCl_5 die schwere Schicht je nach Höhe und Dauer der Vorerhitzung bei einer anderen Temperatur erstarrte (in Abb. 1 durch einen senkrechten Strich angedeutet).

Der Schmelzpunkt der Verbindung wird durch überschüssiges Phosphorpentachlorid nur sehr wenig erniedrigt; also besitzt sie bei $\sim 380^\circ\text{C}$ im geschmolzenen Zustande nur ein geringes Lösevermögen für PCl_5 ; im festen Zustande dürfte es noch geringer sein. Diese Folgerung führt zu einem einfachen Wege zur Darstellung

¹⁾ In der Abb. 1 ist das Erstarrungsgebiet durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

der Verbindung: Aluminiumchlorid wird — natürlich stets unter Ausschluß der Luft — mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid zusammengebracht, erhitzt und dann im Vakuum bei allmählich bis 300°C gesteigerter Temperatur vom PCl_5 -Überschuß befreit; der Rückstand weist dann fast die Zusammensetzung der Verbindung auf; nur die letzten Zehntel Prozente des überschüssigen Phosphorpentachlorids sind auf diesem Wege schwierig zu entfernen. Geht man jedoch umgekehrt von einem Gemisch mit überschüssigem Aluminiumchlorid aus, so läßt sich dieses letztere nicht durch Vakuumdestillation entfernen, was erneut für das Vermögen der Verbindung spricht, sich mit Aluminiumchlorid zu einer festen Lösung zu vereinigen (vgl. S. 347). Ohne diese Einzelheiten zu kennen, hatten schon WEBER und BAUDRIMONT den ersteren Weg eingeschlagen.

Die Existenz des Aluminium-phosphor-chlorids AlPCl_4 ist nach Abb. 1 durch das Schmelzpunktsmaximum, das Verschwinden des Eutektikums mit Aluminiumchlorid bei 25° und des Effektes bei 160° (Erstarren von reinem, überschüssigem Phosphorpentachlorid) gekennzeichnet. Es schmilzt bei 380° zu einer klaren, farblosen Schmelze und besitzt, wie gelegentlich der auf S. 346 beschriebenen Dampfdichtemessung beobachtet wurde, einen Dampfdruck, der bei 335°C sicher kleiner als 30 mm, bei 450°C etwa 200 mm Hg ist. Nach diesem geringen Dampfdruck im Vergleich zu dem seiner Komponenten beurteilt und wegen des steilen Abfalles des Schmelzpunktes zu dem Eutektikum mit Aluminiumchlorid muß das Aluminium-phosphor-chlorid auch im geschmolzenen Zustande bemerkenswert stabil sein; diese Folgerung steht in Einklang mit der oben mitgeteilten Beobachtung, wonach sogar im Gaszustande eine Verbindungsbildung nachweisbar ist. — Da von den beiden koexistierenden flüssigen Phasen im PCl_5 -reichen Teil des Systems die Verbindung die untere Schicht bildet, muß sie eine größere Dichte als geschmolzenes Phosphorpentachlorid, das die obere Schicht bildet, besitzen. Da geschmolzenes Aluminiumchlorid aber spezifisch wesentlich leichter als Phosphorpentachlorid ist¹⁾, muß bei der Verbindungsbildung im flüssigen Zustande eine erhebliche Kontraktion auftreten.

¹⁾ Dichten bei 200°C: PCl_5 1,52 (vgl. S. 342); AlCl_3 1,31 nach W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. 126 (1923), 52. Da der Ausdehnungskoeffizient des Aluminiumchlorids größer als der des Phosphorpentachlorids ist, wächst der Unterschied noch mit steigender Temperatur; also dürfte die Behauptung im Text auch nach Extrapolation bis 380°C richtig sein.

Aus allen diesen Eigenschaften folgt, daß die Konstitution des Aluminium-phosphor-chlorids wesentlich von der seiner Komponenten abweichen muß. Nach dem hohen Schmelzpunkt, der geringen Flüchtigkeit und der Kontraktion bei der Bildung in der Schmelze¹⁾ beurteilt, dürfte die Verbindung den Ionenaggregaten nahe stehen. Damit wird auch die auffällige Tatsache verständlich, daß die Verbindung in der Schmelze mit dem Molekülaggregat Phosphorpentachlorid eine Mischungslücke bildet, aber mit dem den Ionenaggregaten nahestehenden Aluminiumchlorid vollständig mischbar ist. Das Aluminium-Phosphor-Chlorid verhält sich also nicht wie ein lockeres Additionsprodukt (Doppelhalogenid), sondern ist eher den Halogenosalzen an die Seite zu stellen. Diese Auffassung brachte schon PFEIFFER²⁾ durch die Formulierung $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{AlCl}_3$ bzw. $[\text{PCl}_4]^+ [\text{AlCl}_4]^-$ zum Ausdruck. Doch scheint uns die Existenz eines $[\text{PCl}_4]^+$ -Ions wenig wahrscheinlich zu sein und folgende Annahme näher zu liegen: HUTTENLOCHER und MACHATSCHKI³⁾ fanden, daß die Verbindungen AlPO_4 und AlAsO_4 mit einer Atomanordnung kristallisieren, die der des Tiefquarztyps gleicht, wobei die Plätze der Siliciumpartikel gesetzmäßig je zur Hälfte durch Aluminium- und Phosphor- bzw. Arsenpartikel ersetzt sind. Entsprechend vermuten wir für das Aluminium-phosphor-chlorid eine Struktur ähnlich der eines Ionenaggregates⁴⁾ MCl_4 , in deren Chlorpartikelgerüst die Aluminium- und Phosphorpartikel im Kristall mit gesetzmäßiger, in der Schmelze mit statistischer Verteilung auf den Plätzen der M-Partikel eingeordnet sind. Diese Auffassung könnte man durch die Formulierung AlPCl_8 andeuten.

Zusammenfassung

Durch neue Untersuchungen am Phosphorpentachlorid werden ältere Literaturwerte für die Dampfdichten bestätigt, solche für den Dampfdruck korrigiert; Dichte und Ausdehnungskoeffizient der Schmelze werden neu bestimmt.

Alle Eigenschaften charakterisieren das Phosphorpentachlorid als Molekülaggregat. Der große Wert der Sublimations-Entropie

¹⁾ Bezüglich der Beurteilung der Konstitution auf Grund der Volumina der Schmelzen vgl. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926), 295.

²⁾ A. WERNER u. P. PFEIFFER, Neuere Anschauungen, 5. Aufl. Braunschweig 1923. S. 91 und 96.

³⁾ H. F. HUTTENLOCHER u. F. MACHATSCHKI, Chem. Zbl. **1935** II, 1661.

⁴⁾ Oder einer den Ionenaggregaten nahestehenden Verbindung.

bzw. -Wärme erweist sich bei den Halogeniden als typisch für die Molekülaggregate mit den ungeraden Valenzzahlen 5 und 7.

Das Schmelzpunktsdiagramm des Systems $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_5$ wird aufgenommen. Dabei wird bei dem Molverhältnis 1:1 die Existenz einer bereits früher beschriebenen Verbindung bewiesen. Dieses Aluminium-phosphor-chlorid AlPCl_8 zeigt eine unerwartet große Beständigkeit; seine Konstitution muß von der seiner Komponenten erheblich abweichen und steht, wie oben ausführlich diskutiert, denen der Ionenaggregate nahe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft sind wir für Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet¹⁾.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit bildet gemeinsam mit der Abhandlung: Dampfdrucke und Dampfdichten von Gallium III-Halogeniden, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 227, einen Auszug aus der von der naturwiss.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. Br. 1936 genehmigten Dissertation von OTTO JÜBERMANN.

Freiburg i. B., Chem. Universitätslaboratorium, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1938.

Das Atomgewicht des Rutheniums¹⁾

(Ruthen-Ammine. IV.)

VON KARL GLEU UND KARL REHM

I. Frühere Untersuchungen

A. Grundsätzliche Schwierigkeiten

Das Ruthenium gehört zu den wenigen Elementen, deren Atomgewicht auch heute noch mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist. Die mangelhafte Kenntnis des Ruthen-Atomgewichts ist ausschließlich dadurch bedingt, daß die bisher bekannten Verbindungen dieses Elementes nicht den Anforderungen entsprechen, die für eine genaue Atomgewichtsbestimmung unerläßlich sind. An sich ist das Ruthenium das Element, das unter den Metallen vielleicht die erste Stelle einnehmen wird hinsichtlich der Zahl und Mannigfaltigkeit der möglichen Verbindungstypen. Für eine Atomgewichtsbestimmung sind diese Verbindungen aber sämtlich mehr oder weniger ungeeignet, da sie nicht sehr stabil sind und da weiter über eine genaue stöchiometrische Zusammensetzung berechtigte Zweifel bestehen.

Dieser Sachverhalt hängt damit zusammen, daß das Ruthenium ein verhältnismäßig edles Metall ist und überdies noch in acht verschiedenen Wertigkeitsstufen auftritt, die leicht ineinander übergehen. Beide Tatsachen wirken in derselben Richtung: sie erschweren die Auffindung einer Ruthenverbindung, die erstens genügend beständig ist und die zweitens eine ausreichend sichere stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, um eine zuverlässige Atomgewichtsbestimmung zu gewährleisten.

Der bisher gültige Tabellenwert $\text{Ru} = 101,7$ ist abgeleitet aus dem Metallgehalt der Verbindungen RuO_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 [\text{RuCl}_5\text{NO}]^2$. Das aus den beiden Komplexverbindungen ermittelte Atomgewicht kann dabei im wesentlichen nur als eine

¹⁾ K. GLEU, Vortrag anlässlich Reichstreffen der deutschen Chemiker, Frankfurt a. M., Juli 1937. Z. angew. Chem. 50 (1937), 611.

²⁾ A. JOLY, Compt. rend. 108 (1889), 946; TH. VOGT, Dissertation Erlangen 1912 (unter Leitung von A. GUTBIER). Erlanger Berichte 43 (1912), 268.

genaue Kontrolle für die richtige Zusammensetzung dieser Komplexe gewertet werden, nicht aber als Grundkonstante, auf die alle übrigen Ruthenverbindungen zu beziehen sind. Damit hängt also das bisherige Atomgewicht des Rutheniums so gut wie ausschließlich von dem Verhältnis $\text{RuO}_2:\text{Ru}$ ab.

Die experimentelle Bestimmung dieses Verhältnisses gestaltet sich sehr einfach, so daß in dieser Beziehung ein größerer Fehler ausgeschlossen ist. Das aus dem Verhältnis $\text{RuO}_2:\text{Ru}$ abgeleitete Atomgewicht ist also soweit als zuverlässig zu betrachten, als das auf die Waage gelegte RuO_2 die angenommene Formel besitzt; das bisherige Atomgewicht ist aber Bedenken ausgesetzt, wenn die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des RuO_2 in Frage steht.

B. Die Natur des Ruthendioxyds

Das Ruthendioxyd stellt eine Verbindung dar, die dem äußeren Anschein nach gut definiert ist. Die Substanz ist bei Rotglut beständig und bildet prachtvoll blaue äußerlich einheitliche Kristalle. Zur Zeit, als die Atomgewichtsbestimmungen des Rutheniums durchgeführt wurden, hatte man keine Veranlassung, an der streng stöchiometrischen Zusammensetzung dieses schönen Körpers zu zweifeln. Inzwischen haben sich aber unsere Kenntnisse über die Natur derartiger Oxyde erheblich vermehrt. Durch viele Untersuchungen der letzten Jahre ist klargestellt worden, daß bei Oxyden edler Metalle verwickelte Verhältnisse vorliegen können, die Abweichungen von der streng stöchiometrischen Zusammensetzung bedingen. Insbesondere führt die Theorie der „Fehlorderungserscheinungen“ zu dem Schluß, das ein nichtstöchiometrischer Kristall sogar thermodynamisch bevorzugt sein kann gegenüber demselben Kristall bei stöchiometrischer Zusammensetzung.

Das Ruthendioxyd speziell ist in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden. Aber schon die auffallende blaue Farbe weist darauf hin, daß neben dem vierwertigen Ruthenium noch eine tiefere Oxydationsstufe (wahrscheinlich Ru^{III}) in geringem Anteil vorhanden ist in Analogie zu den leuchtend farbigen Verbindungen vom Typus der Wolframbronzen, des Molybdän bzw. Wolframblaus usw. Gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung RuO_2 besitzt ein derartiges „ Ru^{IV} , Ru^{III} -Oxyd“ einen zu hohen Metallgehalt und damit fällt auch der unter der Voraussetzung der stöchiometrischen Formel RuO_2 abgeleitete Wert für das Atomgewicht zu hoch aus. Die früheren Versuche ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse sind

aber trotzdem nicht wertlos, denn sie können heute umgekehrt zur Ermittlung des Anteils an niederem Oxyd im blauen Ruthendioxyd dienen. Dafür ist Voraussetzung, daß es gelingt, auf andere Weise einen zuverlässigen Wert für das Ruthen-Atomgewicht zu gewinnen.

II. Grundlage des neuen Verfahrens

A. Hinweise auf Fehlerhaftigkeit des bisherigen Atomgewichts

Bei den zahlreichen Analysen im Verlauf der Untersuchungen über Ruthen-Ammine¹⁾ stellte sich heraus, daß der gefundene Ruthengehalt um durchschnittlich 0,1—0,2% niedriger ausfiel, als sich theoretisch berechnete. Diese Beobachtung brachte uns auf den Gedanken, daß das bisherige Atomgewicht $Ru = 101,7$ zu hoch ist und zwar so erheblich zu hoch ist, daß der Fehler im Atomgewicht schon bei „gewöhnlichen“ Analysen in Erscheinung tritt.

Einen weiteren Anhalt in derselben Richtung liefern die massenspektroskopischen Untersuchungen von ASTON²⁾, der aus dem Intensitätsverhältnis der zahlreichen Ruthenisotopen ein durchschnittliches Atomgewicht von 101,1 findet. ASTON weist aber in seiner Abhandlung darauf hin, daß durch doppelt geladene Quecksilberionen ein zu starker Anteil der leichteren Ruthen-Isotopen vorgetäuscht sein könnte, wodurch eine Verschiebung des physikalischen Ruthen-Atomgewichts zugunsten des chemischen Wertes 101,7 möglich wäre. Eine physikalische Neubestimmung ist bisher leider nicht erfolgt, so daß die Frage nach dem „massenspektroskopischen“ Atomgewicht des Rutheniums noch offen ist.

B. Das Purpureochlorid als Basissubstanz

Für eine chemische Atomgewichtsbestimmung des Rutheniums erscheint das in der ersten Mitteilung über Ruthen-Ammine beschriebene Purpureo-Ruthen-Chlorid $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ als verhältnismäßig am besten geeignet. Auf die Vorzüge der Purpureosalze zur Ermittlung des Atomgewichts des zugrunde liegenden Zentralatoms hat schon der Altmeister der experimentellen Komplexchemie JÖRGENSEN vor mehr als einem halben Jahrhundert hingewiesen³⁾. Tatsächlich ist auch das Atomgewicht des Rhodiums, das im periodischen System auf das Ruthenium folgt, bisher nur unter Benutzung des entsprechenden Purpureosalzes $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ bestimmt worden.

¹⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg.-allg. Chem. **227** (1936), 237.

²⁾ F. W. ASTON, Nature [London] **127** (1931), 233.

³⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **27** (1883), 486.

Die Vorzüge der Purpureosalze für eine Atomgewichtsbestimmung sind im wesentlichen dadurch bedingt, daß dieser durch besondere Beständigkeit ausgezeichnete Salztypus schwer löslich ist, gut und wasserfrei kristallisiert und im Vergleich zu den meisten anderen Komplexsalzen besonders leicht in definierter stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten ist. Selbstverständlich wird man grundsätzlich Komplexsalze für eine Atomgewichtsbestimmung nur dann heranziehen, wenn geeignete Verbindungen erster Ordnung wie Oxyde und Halogenide nicht zur Verfügung stehen. Dieser Fall trifft aber für sämtliche Platinmetalle zu, und unter diesen Umständen handelt es sich darum, von den an sich sehr zahlreichen Komplexverbindungen diejenigen herauszufinden, die nach allen bisherigen Erfahrungen das verhältnismäßig beste Ergebnis verbürgen. Beim Vergleich der von JOLY verwendeten Ruthenkomplexe $\text{RuCl}_3 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ mit dem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ kann kein Zweifel darüber bestehen, daß eine Atomgewichtsbestimmung aus dem Purpureosalz das größere Vertrauen verdient.

C. Grundsätzliches zur Durchführung der Atomgewichtsbestimmung

Die Durchführung der Atomgewichtsbestimmung aus dem Verhältnis $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 : \text{Ru}$ gestaltet sich sehr einfach. Man wägt in einem Quarzschiffchen eine bestimmte Menge $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, reduziert im Quarzrohr bei heller Rotglut unter Durchleiten von Wasserstoff und wägt das entstandene Metall zurück. Aus den beiden Wägungen ergibt sich das Verhältnis

$$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 : \text{Ru} = \frac{x + a}{x} = \frac{100}{p},$$

und daraus das Atomgewicht

$$x = a \cdot \frac{p}{100 - p} \quad \text{mit } x = \text{Ru-Atomgewicht},$$

$$a = \text{Mol.-Gew. von } (\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 = 191,53,$$

$$p = \% \text{-Gehalt des } \text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 \text{ an Ru (rund 34,5),}$$

$$(\text{H} = 1,008; \text{N} = 14,008; \text{Cl} = 35,457).$$

Das Ruthen-Atomgewicht ist nach diesem Verfahren durch experimentelle Bestimmung des Metallgehaltes im Purpureochlorid zurückgeführt auf die sehr genau bekannten Atomgewichte von Wasserstoff, Stickstoff und Chlor.

Die Veränderung des Resultates dx durch einen Fehler in der Bestimmung des Prozentgehaltes dp erkennt man aus der Beziehung:

$$dx = a \cdot \frac{100}{(100 - p)^2} \cdot dp = \sim 4,5 dp.$$

Um also das Atomgewicht des Rutheniums auf $\pm 0,05$ genau zu erhalten, ist größenordnungsmäßig eine Genauigkeit in der Bestimmung des Prozentgehaltes erforderlich von $\pm 0,01$.

III. Darstellung des $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ für die Atomgewichtsbestimmung

A. Die Gewinnung des kristallisierten Salzes

Als Ausgangsmaterial dient reines metallisches Ruthenium von W. C. HERAEUS-Hanau. Das daraus durch Chlorierung erhaltene RuCl_3 liefert bei der Umsetzung mit Ammoniak die Luteosalze des Rutheniums¹⁾, die man vorteilhaft in Form des gut kristallisierenden Sulfats $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Ein von Anfang an schon recht reines und fast farbloses Rohprodukt dieses Salzes wird durch Kristallisation als saures Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}$ weiter gereinigt und dieses saure Sulfat durch Kristallisation aus Wasser wieder in das neutrale Sulfat zurückverwandelt.

Aus der wäßrigen Lösung des so gereinigten neutralen Sulfats wird nun durch konzentrierte Salzsäure in der Kälte das Luteochlorid²⁾ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in hellgelblichen kleinen Kristallen gefällt, darauf der Niederschlag nochmal gelöst und wieder unter Salzsäurezusatz kristallisiert.

Dieses reine Luteochlorid, das keine Sulfatreaktion zeigt, wird endlich mit 6 n HCl am Rückflußkühler gekocht und der entstandene gelbe Niederschlag von Purpureo-Ruthen-Chlorid mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt ist nach unseren bisherigen Erfahrungen als reines Purpureo-Ruthen-Chlorid zu betrachten. Das Salz bildet kleine rhombisch-bipyramidale Kristalle mit glänzenden Flächen und einheitlichem Aussehen bei der Betrachtung unter dem Mikroskop. Vor der Atomgewichtsbestimmung werden die Kristalle zunächst im Achatmörser fein gepulvert und oberflächlich im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

B. Die Trocknung

Beim Versuch, die vollständige Trocknung zur Festlegung eines definierten Gewichtes durchzuführen, stößt man auf Schwierigkeiten, die zeigen, daß eine große Genauigkeit für das Ruthenatomgewicht nach diesem Verfahren nicht zu erreichen ist. Systematische Trocknungsversuche bei 110° , 130° und 150° durch Kontrolle der Gewichts-

¹⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237.

²⁾ Die Beschreibung dieses Salzes im Zusammenhang mit weiteren Luteo-Ruthen-Salzen erfolgt demnächst in einer anderen Abhandlung.

abnahme als Funktion der Zeit liefern folgendes Bild: bei 110° im Trockenschrank verliert das gepulverte und exsikkatortrockene Purpureo-Ruthen-Chlorid in 2 Tagen etwa $0,6\text{‰}$ seines Gewichtes und bleibt dann über weitere 7—8 Tage innerhalb einiger Hundertstel Promille gewichtskonstant. Das 10 Tage lang auf 110° erhitzte Purpureochlorid zeigt am Schluß beim Vergleich mit einer nicht erhitzten Probe keinen Unterschied im Farbton als Zeichen dafür, daß eine merkliche Zersetzung durch das 10 tägige Erhitzen auf 110° nicht eintritt.

Der entsprechende Versuch bei 130° liefert aber schon ein anderes Ergebnis insofern, als eine Gewichtskonstanz auf einige Hundertstel Promille über viele Tage nicht mehr zu erreichen ist. Nach schneller Gewichtsabnahme um etwa $0,6\text{‰}$ innerhalb des ersten Tages sinkt das Gewicht bei weiterer Erhitzungsdauer gleichmäßig ab um etwa $0,2\text{‰}$ in 8 Tagen. Dieser geringe gleichförmige Gewichtsverlust beruht nicht mehr auf einer Wasserabgabe, sondern ist durch die bei tagelangem Erhitzen auf 130° schon merklich werdende Zersetzung des Salzes bedingt. Auch rein äußerlich ist diese Zersetzung daran zu erkennen, daß das 10 Tage lang auf 130° erhitzte Produkt beim Vergleich mit einer nicht erhitzten Probe eine deutliche Verfärbung nach Grau zeigt.

Bei 150° treten die für den 130° -Versuch beschriebenen Tatsachen noch ausgeprägter in Erscheinung. Der zeitlich gleichförmige Gewichtsverlust beträgt etwa $0,4\text{‰}$ für eine Zeitspanne von 8 Tagen, und das Salz besitzt am Schluß einen so stark grauen Farbton, daß schon ohne Gegenüberstellung mit einer nicht erhitzten Probe die teilweise Zersetzung augenfällig ist. Das Purpureo-Rhodium-Chlorid ist im Vergleich zum Purpureo-Ruthen-Chlorid erheblich beständiger; das Rhodiumsalz verträgt z. B. 10tägiges Erhitzen auf 150° ohne merkliche Zersetzung und ist deshalb als Basissubstanz für das Rhodiumatomgewicht mit größerer Zuverlässigkeit verwendbar als es für das Purpureo-Ruthen-Chlorid zur Ruthenatomgewichtsbestimmung möglich ist.

Das geschilderte Verhalten des Purpureo-Ruthen-Chlorids läßt den Schluß zu, daß es für die Trocknung unter den gegebenen Umständen am günstigsten ist, das Salz etwa 4 Tage lang auf 110° zu erhitzen. Das Produkt ist dann weitgehend wasserfrei und so gut wie unzersetzt. Ein so behandeltes Purpureo-Ruthen-Chlorid liegt den Atomgewichtsbestimmungen dieser Arbeit zugrunde und muß als die zur Zeit bestmögliche experimentelle Annäherung an die theoretische Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ betrachtet werden.

IV. Fehlerabschätzung

Die Genauigkeit einer jeden chemischen Atomgewichtsbestimmung ist begrenzt einmal durch die Genauigkeit der Wägungen und zweitens durch die Genauigkeit der chemischen Operationen, die mit der Atomgewichtsbestimmung verknüpft sind. Im vorliegenden Fall ist leider der letztere Umstand der entscheidende und die Unsicherheit in den Wägungen tritt demgegenüber zurück.

A. Die chemischen Operationen

Da der Zahlenwert des Ruthenatomgewichts aus dem Zahlenwert der Wägungen zweier Substanzen (Purpureosalz und Metall) folgt, so zerfällt die Gesamtheit der chemischen Operationen in zwei Gruppen:

1. Gewinnung des Purpureosalzes entsprechend der Formel $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ für die erste Wägung,
2. Quantitative und verlustlose Reindarstellung des Metalls aus dem Salz für die zweite Wägung.

Die beiden Gruppen von chemischen Operationen sind in Hinblick auf die erreichbare Genauigkeit sehr verschieden. Der zweite Teil, die quantitative Reduktion des Purpureosalzes zum Metall, ist bei vorsichtigem Arbeiten mit großer Sicherheit durchzuführen. Bei heller Rotglut im reinen Wasserstoffstrom ist die Reduktion auf jeden Fall vollständig, und einen Substanzverlust bei der Zersetzung des Salzes kann man durch feines Pulvern und ganz langsames Anheizen bei bedecktem Schiffchen verhindern. Die Flüchtigkeit des metallischen Rutheniums im Wasserstoffstrom ist auch bei heller Rotglut so gering, daß selbst nach mehrstündigem Erhitzen keine Gewichtsabnahme eintritt. Nach dem Erkalten wird der Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt, man kann dann das Quarzschiffchen mit dem zusammengesinterten Metall an die Luft bringen und auch die Wägungen in normaler Weise vornehmen, ohne daß eine Gewichtszunahme durch Oxydation des Ruthenmetalles erfolgt.

Für die Genauigkeit der ganzen Atomgewichtsbestimmung ist wesentlich entscheidend der erste Teil der chemischen Operationen, die Gewinnung des Purpureosalzes. Die Schwierigkeiten, das Purpureosalz mit einem durch die Formel $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ definierten Gewicht auf die Waage zu bringen, wurden schon bei der Besprechung der Darstellung erwähnt. Insbesondere verhindert die langsame Zersetzung bei Temperaturen von 130° an aufwärts eine einwand-

freie Trocknung, so daß Unsicherheiten im Gewicht unvermeidlich sind. Nach unserer Auffassung hält sich diese durch mangelhafte Trocknung oder durch geringfügige Zersetzung des Komplexes bedingte Unsicherheit aber in den Grenzen von 0,1 ‰ bis höchstens 0,2 ‰ des Gesamtgewichtes.

Der Einfluß dieser Unsicherheit auf das Atomgewicht ist leicht abzuleiten. Aus der Definition des Prozentgehaltes $p = 100 \cdot \frac{x}{y}$ mit x = Ru-Metallgewicht und y = Purpureo-Salzgewicht folgt bei festem x :

$$dp = -p \cdot \frac{dy}{y} = -0,00345 \text{ für } \frac{dy}{y} = 0,1 \text{ ‰ und } p = 34,5.$$

Damit wird die Änderung des Atomgewichts dx nach der eingangs erwähnten Formel $dx = \sim 4,5 dp = -0,0155$ für einen Fehler von $+0,1 \text{ ‰}$ im Purpureo-Salzgewicht. Das heißt: selbst die maximal in Betracht gezogene Unsicherheit im Gewicht des Purpureochlorids von $0,2 \text{ ‰}$ würde das Atomgewicht nur um drei Einheiten in der zweiten Dezimale ändern. Andererseits verhindern diese Überlegungen aber auch eine Überschätzung des Erreichbaren, denn sie zeigen, daß eine Sicherstellung der zweiten Dezimale des Ruthen-Atomgewichtes unter Verwendung des Purpureochlorids als Basissubstanz scheitern muß.

B. Die Wägungen

Leider stand im Institut keine hochempfindliche Spezialwaage zur Verfügung, durch deren Anwendung ein Einfluß der Wägefehler gegenüber den „chemischen Fehlern“ völlig ausgeschaltet worden wäre. Auf die Anschaffung eines derartigen Instrumentes wurde verzichtet, als sich durch Vorversuche herausgestellt hatte, daß eine hohe Wägegenauigkeit für den vorliegenden Zweck ohne entscheidenden Vorteil sein würde. Deshalb erfolgten die Wägungen auf einer gewöhnlichen guten Analysenwaage (mit Dämpfung), die für die Atomgewichtsbestimmungen sorgfältig justiert wurde. Die Wägegenauigkeit betrug einige hundertstel Milligramm und ein Wägefehler von 0,04 mg dürfte als Maximum zu gelten haben. Bei einer Einwaage von rund 600 mg Purpureosalz und einer Auswaage von rund 200 mg Ru-Metall bedeutet dieses eine Wägeunsicherheit von maximal 0,1 bis 0,2 ‰ des Substanzgewichtes. Die Einzelwägungen konnten erheblich genauer reproduziert werden.

Immerhin zeigen diese Betrachtungen, daß die Wägefehler gegenüber den chemischen Fehlern nicht zu vernachlässigen sind. Für

das beabsichtigte Endziel dieser Arbeit, das Ruthen-Atomgewicht auf $\pm 0,05$ sicherzustellen, ist diese Wägegenauigkeit aber ausreichend.

Sämtliche Wägungen im Quarzschiffchen mit Deckel wurden mit einem formgleichen Quarzschiffchen und zugehörigen Deckel als Gegengewicht ausgeführt. Beide Quarzschiffchen waren bis auf 0,1 bis 0,2 mg gewichtsgleich. Die Wägungen der Substanzen erfolgten durch Platingewichte, für die bei der Verwendung des Gegengewichtes ein 1 g-Gewichtssatz ausreichte.

Von den zur Reduktion auf das Vakuum erforderlichen Dichten sind bekannt die des Platins und des Rutheniums ($d_{\text{Pt}} = 21,4$; $d_{\text{Ru}} = 12,3$). Die Dichte des $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ist nach unseren Bestimmungen $d_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3} = 2,00$ und liegt, wie zu erwarten, zwischen den Werten für die Purpureosalze des Kobalts und Rhodiums ($d_{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3} = 1,81$, $d_{\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3} = 2,07$). Mit diesen Dichtewerten wird der Luftauftrieb bezogen auf 1 g:

$$\text{Auftrieb/Gramm} = + \frac{1,2}{\text{Dichte}} \text{ mg/g} \begin{cases} = + 0,056 \text{ mg/g für Pt} \\ = + 0,098 \text{ mg/g für Ru} \\ = + 0,600 \text{ mg/g für Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3. \end{cases}$$

Daraus ergibt sich die Vakuumkorrektur für 1 g bei Wägung mit Pt-Gewichten:

$$\text{Korrektur/Gramm} \begin{cases} = 0,098 - 0,056 = + 0,042 \text{ mg/g für Ru} \\ = 0,600 - 0,056 = + 0,544 \text{ mg/g für Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3. \end{cases}$$

V. Ergebnis

A. Das neue Atomgewicht

In der folgenden Tabelle sind 11 Einzelbestimmungen zusammengefaßt; bei den Gewichtsangaben ist die Vakuumkorrektur schon berücksichtigt.

Nr.	Korr. Gew. in g für		% Ru	Atomgewicht
	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$	Ru		
1	0,71170	0,24581	34,5384	101,054
2	0,66212	0,22872	34,5436	101,077
3	0,52131	0,18014	34,5553	101,129
4	0,37477	0,12942	34,5332	101,030
5	0,74003	0,25567	34,5486	101,099
6	0,51860	0,17916	34,5469	101,092
7	0,55504	0,19189	34,5723	101,205
8	0,57077	0,19707	34,5270	101,003
9	0,52431	0,18107	34,5349	101,038
10	0,73077	0,25247	34,5485	101,099
11	0,67518	0,23317	34,5345	101,036

Aus diesen Werten berechnet sich ein mittleres Atomgewicht des Rutheniums von 101,078 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,042$. Das Ergebnis lautet also abgerundet:

$$\text{Ru} = 101,08 \pm 0,05.$$

Da die zweite Dezimale unsicher ist, so schlagen wir für die praktische Verwendung als Atomgewicht vor:

$$\text{Ru} = 101,1.$$

Dieses neue chemische Atomgewicht für das Ruthenium ist identisch mit dem von ASTON massenspektroskopisch abgeleiteten Wert. Die Übereinstimmung ist unerwartet, da ASTON sein Ergebnis nur mit Vorbehalt angegeben hat. Gegenüber dem alten chemischen Wert $\text{Ru} = 101,7$ liegt das neue Atomgewicht $\text{Ru} = 101,1$ um $0,6\%$ tiefer. Gemessen an dieser großen Differenz dürfte die mitgeteilte Neubestimmung nicht wertlos erscheinen, trotzdem die Absolutgenauigkeit, verglichen mit anderen Atomgewichten, aus den erörterten Gründen noch sehr zu wünschen übrig läßt.

B. Notwendigkeit und Möglichkeit einer Kontrolle

Mit dieser Arbeit ist unserer Auffassung nach die Frage nach dem Atomgewicht des Rutheniums keineswegs abschließend beantwortet. Es wäre sehr wünschenswert, wenn noch andere und vielleicht bessere Wege gegangen würden, um zu einem zuverlässigen Wert für diese Konstante zu gelangen. Aus dem Bereich der Ruthen-Ammine kommt nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse möglicherweise das $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^1$ als Basissubstanz für eine Atomgewichtsbestimmung in Betracht. Eine Prüfung in dieser Richtung hat bisher nicht stattfinden können, da diese Substanz nur über viele Zwischenstufen aus den Luteosalzen zugänglich ist, und deshalb eine Kostbarkeit darstellt, die vorläufig in genügenden Mengen nicht zur Verfügung steht. Wenn das $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ sich gegenüber dem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ als beständiger erweisen sollte, so ist, falls Zeit und äußere Umstände es zulassen, eine Kontrolle des Ruthen-Atomgewichts auf dieser Basis geplant.

VI. Zusammenfassung

1. Aus dem Verhältnis $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 : \text{Ru}$ ergibt sich als Mittel von 11 Einzelbestimmungen für das Atomgewicht des Rutheniums

¹⁾ K. GLEU, Vortrag anlässlich Reichstreffen der deutschen Chemiker, Frankfurt a. M., Juli 1937. Z. angew. Chem. 50 (1937), 611.

der Wert: $Ru = 101,08 \pm 0,05$. Als Tabellenwert für die praktische Verwendung wird vorgeschlagen: $Ru = 101,1$ statt bisher $Ru = 101,7$.

2. Dieser neue chemische Wert ist identisch mit dem unter Vorbehalt angegebenen Ergebnis der Isotopenuntersuchung des Rutheniums durch ASTON.

3. Es werden die Gründe auseinandergesetzt, weswegen diese chemische Neubestimmung des Ruthen-Atomgewichts noch nicht als abschließend für das Problem zu gelten hat. In Hinblick auf eine chemische Kontrolle für den neuen Atomgewichtswert wird das $[Ru(NH_3)_3Cl_3]$ als Basissubstanz in Erwägung gezogen.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität*,
den 2. Februar 1938.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1938.

Beitrag zur Kenntnis der Korrosion rotierender Metallscheiben¹⁾

VON ANTON URMÁNCZY

Mit 5 Abbildungen im Text

Es wurden Korrosionsproben mit Silber-, Kupfer-, und Zinkscheiben in Salpetersäurelösungen durchgeführt. Verwendet wurden Feinsilber mit 99,9% Silbergehalt, Elektrolytzink und Elektrolytkupfer. Aus den zu 3 mm starken Platten gewalzten Metallen wurden runde Scheiben mit 40 mm Durchmesser geschnitten und deren Rand sowie die obere Fläche mit Bienenwachs bedeckt. Die Scheibe wurde an einen Glasstab gekittet, welcher mit einer senkrecht stehenden Rührachse verbunden war (Abb. 1).

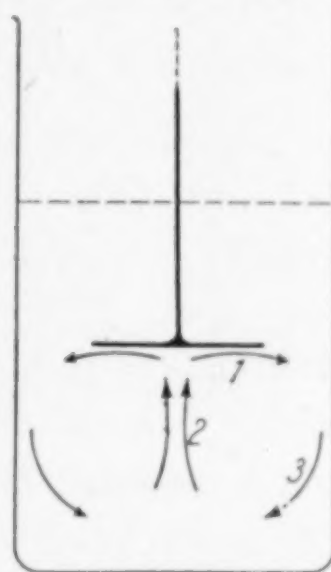


Abb. 1

Als Reaktionsgefäß diente ein Jenaer Becherglas mit 600 cm³ Fassungsraum, welches in einen auf 25° C eingestellten Wasserthermostaten gesenkt wurde. Zu sämtlichen Versuchen wurden 300 cm³ Salpetersäurelösung verwendet. Als die Säurelösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurde die Metallscheibe in das Reaktionsgefäß gebracht und sofort in Drehung gesetzt.

Versuche mit Silberscheiben

Bei den Versuchen mit Silberscheiben habe ich aus der im Reaktionsgefäß befindlichen Säurelösung zu verschiedenen Zeitpunkten Proben von je 10 cm³ abgemessen und die Silbergehalte nach VOLHARD bestimmt.

Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit von Silber in Salpetersäurelösungen verschiedener Konzentration, bei $N = 220$ Tourenzahl pro Minute untersucht. Bis zu einer Säurekonzentration von 3,95 mol gingen binnen 20 Minuten keine meßbaren Silbermengen in Lösung.

¹⁾ Mitteilung aus dem Institut für allg. Chemie der königl.-ungar. Technischen Hochschule, Budapest. Vorstand: Prof. Dr. EUGEN PLANK.

Bei weiterer Steigerung der Säurekonzentration wuchs die Lösungsgeschwindigkeit schnell an. Die in der Tabelle 1 angeführten Versuchsergebnisse beziehen sich auf die ersten 20 Minuten der Reaktion.

Tabelle 1

Nr. des Versuchs	Lösungsmittel	N	Aufgelöste mg Ag in den ersten 20 Minuten
2	2,59 mol HNO_3	220	0
4	2,59 " " (gebeizte Scheibe)	220	0
5	3,33 " "	220	0
6	3,95 " "	220	0
7	4,49 " "	220	6
8	4,97 " "	220	17
9	5,17 " "	220	239
10	5,17 " " + 0,075 mol AgNO_3	220	23
11	5,17 " "	59	4800
1	5,17 " "	59	4500

Aus den Daten der Tabelle 1 darf man aber nicht darauf schließen, daß bei einer Säurekonzentration unter 3,95 mol HNO_3 bei 25° C das Silber sich überhaupt nicht löst. Es wurde nämlich festgestellt, daß in einer Lösung von 2,59 mol HNO_3 während 15 Stunden ohne Rühren 4,63 g Silber in Lösung gehen. Demgegenüber ging in ebensolcher Säurelösung bei einer Tourenzahl $N = 220$ binnen 60 Minuten keine meßbare Silbermenge in Lösung. Zur Erklärung dieser Erscheinung kehre ich später zurück. Der Verlauf eines Versuchs ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2
5,17 mol HNO_3 . $N = 220$

Zeit in Minuten	Aufgelöste Ag in mg	Zeit in Minuten	Aufgelöste Ag in mg
0	0	65	569
5	172	75	664
10	196	87	815
17	225	95	928
25	262	105	1134
35	315	115	1358
45	375	125	1624
55	446	135	1942

Es wurde untersucht, ob das entstehende AgNO_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht hemmend wirkt. Bei dem Vergleich der Tabelle 2 und 3 sehen wir, daß bei Anwesenheit von 0,075 mol AgNO_3 die Reaktion viel langsamer beginnt.

In 2,59 mol Säurelösung wurde die Lösungsgeschwindigkeit einer solchen Silberscheibe gemessen, welche unmittelbar vor dem Versuch 5 Minuten lang in einer 5,17 mol Salpetersäurelösung gebeizt worden war. Durch die Beizung hat sich aber das Silber nicht aktiviert, denn auch nach 30 Minuten konnten bei der gebeizten Silberscheibe bei einer Tourenzahl $N = 220$ meßbare Silbermengen in Lösung nicht festgestellt werden.

Zur Prüfung der Rührwirkung habe ich die Lösungsgeschwindigkeit des Silbers auch bei einer Tourenzahl von $N = 59$ in 5,17 mol Salpetersäurelösung bestimmt. (Tabelle 4.) Aus den Tabellen 2 und 4

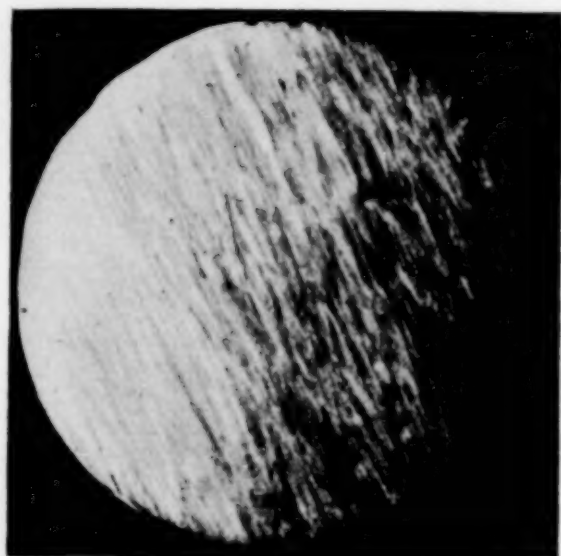


Abb. 2



Abb. 3

geht hervor, daß die Lösungsgeschwindigkeit beim Rühren mit niedrigerer Tourenzahl bedeutend größer ist. Die Erklärung dieser Ergebnisse finden wir, wenn wir die entstandenen Ätzlinien der Reaktionsflächen betrachten.

Auf einer Silberscheibe, welche ohne Rühren in 5,17 mol Salpetersäurelösung gebeizt wurde, bekamen wir das Bild Abb. 2, wo wir in einer Richtung ausgedehnte parallele Flecke finden zum Zeichen dafür, daß die Scheibe aus einer gewalzten Silberplatte geschnitten ist. Eine während 60 Minuten mit einer Tourenzahl $N = 59$ in einer 5,17 mol Salpetersäurelösung gedrehte Silberscheibe zeigt Ätzlinien der Abb. 3. Diese Ätzlinien beginnen im Mittelpunkt der Scheibe und haben eine Ablenkung von der Drehrichtung. In der Mitte der Scheibe befindet sich ein Teil von 4 mm Durchmesser, wo lokale punktförmige Anfressungen zu finden sind. Die Ätzlinien sind an verschiedenen Silberscheiben und bei wiederholten Versuchen immer entstanden. Bei einer Tourenzahl $N = 220$ sind die Ätzlinien dichter und in der Mitte der Scheibe kaum bemerkbar.

Tabelle 3

5,17 mol HNO_3 + 0,075 mol AgNO_3 .
N = 220

Zeit in Minuten	Aufgelöste Ag in mg
0	0
5	0
11	0
15	0
27	31
35	64
42	108
48	155

Tabelle 4

5,17 mol HNO_3 . N = 59

Zeit in Minuten	Aufgelöste Ag in mg
0	0
5	1800
23	5120
32	6400
39	7370
48	8470
61	9980

Solche Ätzlinien wurden nach meinem Wissen bisher noch nicht beobachtet. Die Erklärung der Erscheinung finden wir in folgenden:

Die Lösungsgeschwindigkeit des Silbers in Salpetersäurelösungen wird durch die entstehenden nitrosen Gase beschleunigt. Die Reaktionsfläche wird von durch nitrose Gase gebildeten Bläschen bedeckt. Wenn die Scheibe nicht gedreht wird, dann wird an den Plätzen der Bläschen die Scheibe stärker angefressen. Bei drehender Scheibe können wir uns die Bewegung der Flüssigkeit aus zwei Bewegungskomponenten zusammengesetzt denken, deren eine horizontal, die andere vertikal ist.

Durch die Wirkung der Zentrifugalkraft schleudert die rotierende Scheibe die benachbarten Flüssigkeitsteilchen in der Richtung 1 (Abb. 1) aus. Gleichzeitig gelangen in der Richtung 2 strömende Flüssigkeitsteilchen in die Nähe der Scheibe, und es entsteht eine Flüssigkeitsströmung, die mit Pfeilchen 1, 2, 3 bezeichnet ist. Die Flüssigkeit strömt fortwährend von der Mitte der rotierenden Scheibe, und die an der Reaktionsfläche haftenden Bläschen werden durch die Flüssigkeitsströmung an den Rand der Scheibe geschleppt. Die Ätzlinien zeigen den Weg der Bläschen; wegen der in horizontaler Ebene erfolgenden Umdrehung der Scheibe sind die Linien gekrümmt. Bei gleichmäßigem Rühren bleibt der Weg der Bläschen derselbe. Die tieferen Anfressungen zeigen, daß die Korrosion auf dem Wege der Gasbläschen viel stärker ist. Die Dichte der Ätzlinien ist vom Durchmesser der Bläschen bestimmt.

Neben dieser Erklärung sei noch folgendes bemerkt: 1. Die Ätzlinien beugen sich immer von der Drehrichtung ab. 2. In der Mitte der Scheibe sind lokale Anfressungen bemerkbar, ein Zeichen dafür, daß dort keine Zentrifugalkraft wirkt. 3. Bei einer höheren

Tourenzahl sind die Ätzlinien dichter, aber weniger markant. 4. Bei niedrigerer Tourenzahl wird die Reaktion schneller, denn die Gasbläschen werden nicht so schnell von der Reaktionsfläche mitgeschleppt. Damit ist auch erklärlich, daß bei einer Tourenzahl $N = 220$ in 2,59 mol Salpetersäurelösung während 60 Minuten keine meßbare Silbermenge in Lösung gegangen ist; demgegenüber steht, daß ohne Rühren während 15 Stunden 4,63 g Silber gelöst wurden. Mit dem Drehen der Scheibe werden nicht nur die Gasbläschen weggeschleudert, es werden auch die in Lösung gegangenen Gase schneller aus der Lösung getrieben.

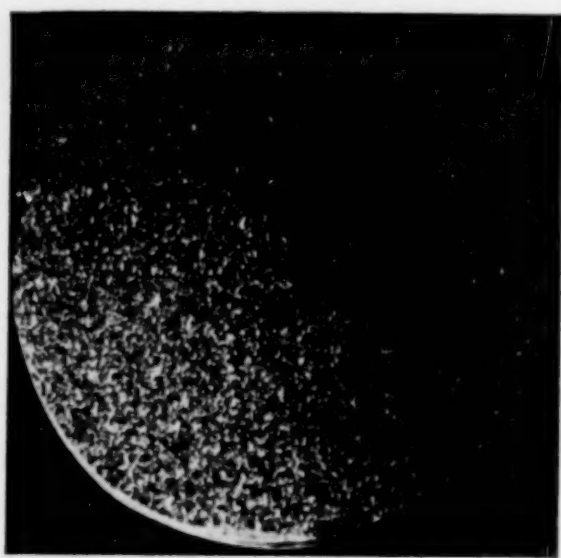


Abb. 4



Abb. 5

Die hemmende Wirkung des Rührens wurde schon früher mit Aluminiumplatten in 50%iger Salpetersäurelösung durchgeführten Versuchen festgestellt¹⁾. Ohne Rühren löst sich das Aluminium 5–10% schneller als bei einer Tourenzahl $N = 225$.

Versuche mit Zink- und Kupferscheiben

Ähnlich wie bei Silber habe ich Ätzproben mit Kupfer- und Zinkscheiben bei $N = 59$ durchgeführt.

Bei Zinkscheiben in einer 2,59 mol Salpetersäurelösung zeigen sich unter starker Gasentwicklung lokale Anfressungen, jedoch nicht solche Ätzlinien wie bei Silber. Die Erklärung liegt darin, daß sich das Zink wegen seiner großen Lösungstension in Säurelösungen sehr schnell löst; somit kann die beschleunigende Wirkung der nitrosen Gase nicht zur Geltung kommen. Diese Feststellung ist in gutem Zusammenhange mit der Bemerkung CENTNERSZWER's²⁾. Wegen der

¹⁾ Hauszeitschrift der V. A. W. u. d. Erftwerk A.G. für Aluminium 1930, S. 50.

²⁾ M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37 (1931), 610.

größeren Lösungstension des Thalliums beeinflussen die beim Auflösen entstehenden nitrosen Gase die Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums nicht in solchem Grade wie die des Silbers oder Kupfers.

Eine Kupferscheibe, die ohne Drehen in einer Salpetersäurelösung gebeizt wird, gibt das Bild Abb. 4. Abb. 5 zeigt eine Kupferscheibe, welche 40 Minuten lang in einer 6,9 mol Salpetersäurelösung bei $N = 59$ geätzt wurde. Die Ätzlinien sind dichter, aber zeigen einen ebensolchen Verlauf wie bei Silber. Die von der Mitte der Scheibe ausgehenden Ätzlinien sind auch hier von der Drehrichtung abgelenkt. Die mit Zink und Kupfer durchgeführten Proben unterstützen die Erklärung der Ätzlinien ebenfalls.

Budapest, *Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1938.

Die Kohlenoxydaufnahme in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Kohlenoxyd und Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen durchströmt werden

Von KURT LESCHEWSKI, HEINZ-GÜNTHER TOLKMITT und HEINZ MÖLLER

Mit 13 Abbildungen im Text

In unseren letzten Mitteilungen¹⁾ hatten wir über die Aufnahme und Oxydation von ruhendem Kohlenoxyd in Cuprosalzlösungen in Gegenwart und Abwesenheit von metallischem Kupfer berichtet. Im Anschluß hieran haben wir jetzt untersucht, wie Kohlenoxyd aus strömenden Gasgemischen in ammoniakalischen Cuprisalzlösungen aufgenommen werden kann; dabei haben wir grundsätzlich den Zusatz von metallischem Kupfer unterlassen und die Abscheidung dieses Metalles, die infolge der Disproportionierung von Cuproverbindungen leicht eintreten kann, nach Möglichkeit vermieden. Es wurde zunächst das Verhalten von strömenden Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen bei Zimmertemperatur, aber sonst wechselnden Versuchsbedingungen²⁾ im Hinblick auf die Veränderungen der Absorptionslösungen (ammoniakalische Cupri- und Cuprokarbonat-Lösungen) untersucht³⁾. Diese Versuchsreihen sollten in Verbindung mit weiteren Arbeiten⁴⁾ zeigen, ob die von MÖLLER früher¹⁾ nachgewiesene Überführung von Kohlenoxyd in Ammonkarbonat durch Absorption und Oxydation in ammoniakalischen Cuprikarbonat-Lösungen auch im strömenden System fortlaufend durchführbar ist, ohne daß eine ungünstige oder bleibende Veränderung der Absorptionslösungen in der Richtung eintritt, daß die fortlaufende Aufnahme des Gases bzw. Gasgemisches nachläßt oder ganz aufhört.

I. Untersuchung des Verhaltens von strömenden Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen gegen Ammoniak- und Ammonkarbonat-gesättigte Kupfersalzlösungen, die so viel Cuprokarbonat enthielten, daß die vorhandene Cupromenge zur vollständigen Aufnahme des durchgehenden Kohlenoxyds ausreichte

Für jeden Versuch wurden 8 Liter Kohlenoxyd-Stickstoff-Gasgemisch mit Kohlenoxydgehalten von etwa 7,5%, 30%, 50% und

¹⁾ H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 113 und 130; H. MÖLLER u. K. LESCHEWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 153. ²⁾ Beschreibung der Apparatur im Versuchsteil. ³⁾ W. R. HAINSWORTH u. E. Y. TITUS verwendeten zur Kohlenoxydaufnahme Cupriamminkarbonat-Lösungen, jedoch mit verschiedenen Sauerstoffzugaben zum Gas, um auf diese Art die Abscheidung von metallischem Kupfer zu verhindern [J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 1]. ⁴⁾ Vgl. die folg. Mitteil.

70% hergestellt. Von jedem Gemisch strömten 7,9 Liter bei 12° C und einer mittleren Geschwindigkeit von 0,6 Liter/Minute durch gleiche, gemessene Volumina der Absorptionslösung. Der Cuprosalzgehalt dieser Lösungen reichte immer — abgeleitet aus der Zusammensetzung $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ — zur vollständigen Aufnahme der im ganzen Gemisch enthaltenen Kohlenoxydmenge aus. Die Absorptionslösung wurde unter Stickstoff in das Absorptionsgefäß gebracht und mit zugemessenen Mengen einer an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigten Lösung aufgefüllt; Sauerstoff bzw. Luft wurden grundsätzlich ausgeschlossen. Nach jedem Versuch wurde die Veränderung der Absorptionslösungen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ (12° C) analytisch verfolgt.

Versuchsreihe 1

8 Liter Gemisch mit 7,5% Kohlenoxyd

Die Absorptionslösung enthielt 2,28 g Kupfer in Form von Cupro- und 0,237 g Kupfer in Form von Cupriverbindung.

Eingefülltes Gemisch: 7,5% Kohlenoxyd; 92,5% Stickstoff.

Durchgang ²⁾	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch ³⁾	Absorbierte CO-Menge
1.	7,90 Gas mit 0,59 CO und 7,31 N ₂	0,66	16	5,6% CO + 94,4% N ₂ = 7,96 Liter mit 7,51 Liter N ₂ + 0,45 Liter CO	0,14 Liter = 23,8% vom Gesamt-CO
2.	7,66 Gas mit 0,43 CO und 7,23 N ₂	0,71	16	5,4% CO + 94,6% N ₂ = 7,85 Liter mit 7,43 Liter N ₂ + 0,42 Liter CO	0,15 Liter = 25,4% vom Gesamt-CO
3.	7,55 Gas mit 0,41 CO und 7,14 N ₂	0,68	16	6,5% CO + 93,5% N ₂ = 7,86 Liter mit 7,35 Liter N ₂ + 0,51 Liter CO	0,05 Liter = 8,4% vom Gesamt-CO
4.	7,56 Gas mit 0,49 CO und 7,07 N ₂	0,66	16	6,5% CO + 93,5% N ₂	unverändert

¹⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. **359** (1908), 100; W. MANCHOT u. W. CRANDT, Liebigs Ann. Chem. **370** (1909), 286.

²⁾ Die Durchgänge erfolgten in Abständen von 10 Minuten.

³⁾ Die Apparatur ist vor dem ersten Durchgang des Gasgemisches mit 200 cm³ Stickstoff gefüllt; dadurch wird das Gesamtvolumen des nichtabsorbierten Gemisches (Spalte 5) entsprechend vermehrt. Diese Volumenkorrektur ist auch für alle folgenden Versuchsreihen zu berücksichtigen.

Nach 3 Durchgängen hatte sich unter Aufnahme von 8,4% CO das Gleichgewicht zwischen dem im Gemisch verbleibenden und dem von der Lösung aufgenommenen Kohlenoxyd eingestellt. Die Absorptionslösung enthielt vor dem Versuch 0,237 g Cupri- und 2,285 g Cuproverbindung, nach 13 Tagen 0,13 g Cupri-, 2,19 g Cuproverbindung und 0,2 g Kupfermetall. Die Veränderung der Absorptionslösung zeigendie Kurven der Abb. 1.

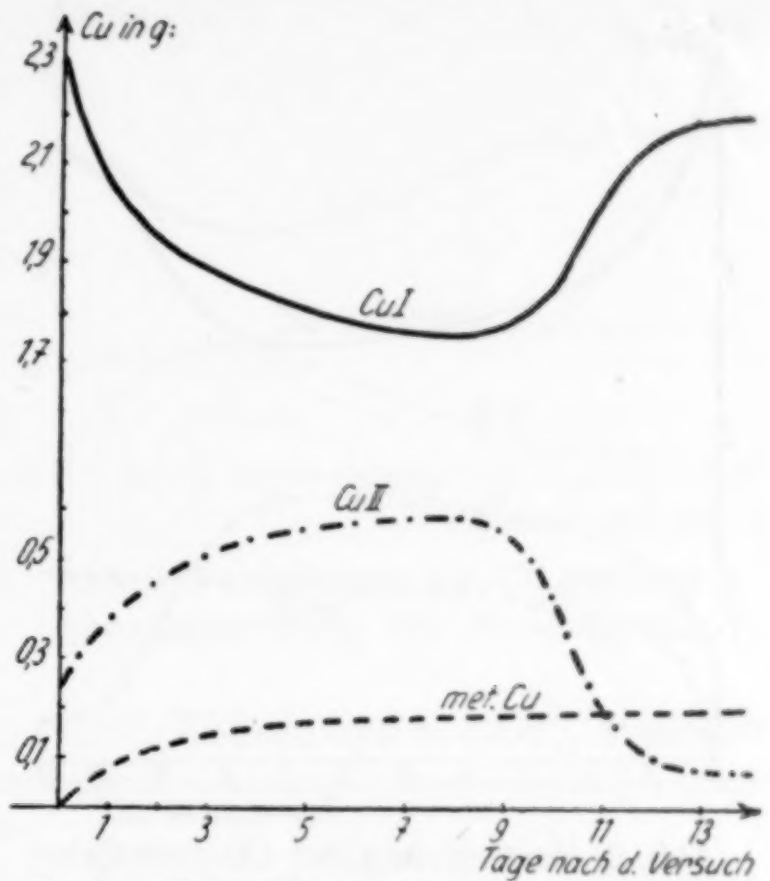


Abb. 1. Veränderung der Absorptionslösung nach Sättigung mit CO

Versuchsreihe 2

8 Liter Gemisch mit rund 30% Kohlenoxyd

Die Absorptionslösung enthielt 6,51 g Kupfer in Form von Cupro- und 0,70 g Kupfer in Form von Cupriverbindung.

Eingefülltes Gemisch: 28,5% Kohlenoxyd und 71,5% Stickstoff.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO-Menge
1.	7,90 Gas mit 2,25 CO und 5,65 N ₂	0,6	16	18,8% CO + 81,2% N ₂ = 7,21 Liter mit 5,85 Liter N ₂ + 1,36 Liter CO	0,89 Liter = 39,5% vom Gesamt-CO
2.	6,91 Gas mit 1,30 CO und 5,61 N ₂	0,67	16	19,9% CO + 80,1% N ₂ = 7,20 Liter mit 5,76 Liter N ₂ + 1,44 Liter CO	0,74 Liter = 32,8% vom Gesamt-CO
3.	6,90 Gas mit 1,38 CO und 5,52 N ₂	0,6	16	19,9% CO + 80,1% N ₂	unverändert

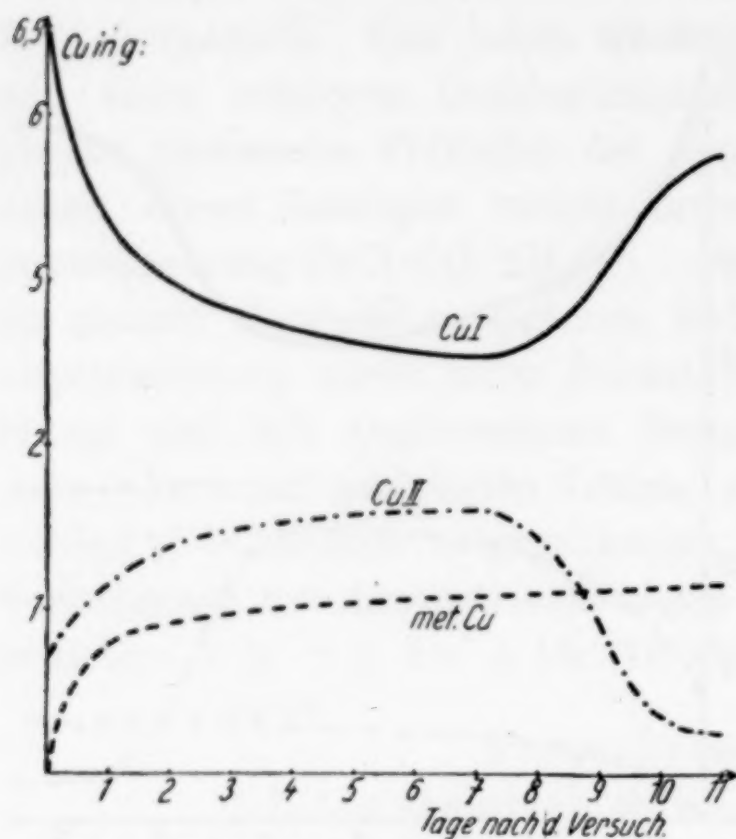


Abb. 2. Veränderung der CO-gesättigten Absorptionslösung der Versuchsreihe 2

Bei Einstellung des Gleichgewichtes, das schon nach 2 Durchgängen erreicht war, hatte die Lösung 33% der durchgeschickten Kohlenoxydmenge aufgenommen. Die Absorptionslösung enthielt vor dem Versuch 0,70 g Cupri- und 6,51 g Cuproverbindung, nach 11 Tagen 0,248 g Cupri-, 5,78 g Cuproverbindung und 1,18 g metallisches Kupfer. Die Veränderung der Absorptionslösung zeigen die Kurven der Abb. 2.

Versuchsreihe 3. — 8 Liter Gemisch mit 50% Kohlenoxyd

Die Absorptionslösung enthielt 11,19 g Kupfer in Form von Cupro- und 0,91 g Kupfer in Form von Cupriverbindung.

Eingefülltes Gasgemisch: 48,5% Kohlenoxyd und 51,5% Stickstoff.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO-Menge
1.	7,9 Gas mit 3,83 CO und 4,07 N ₂	0,67	15	33,2% CO + 66,8% N ₂ = 6,4 Liter mit 4,27 Liter N ₂ + 2,13 Liter CO	1,7 Liter = 44,4% vom Gesamt-CO
2.	6,1 Gas mit 2,03 CO und 4,07 N ₂	0,61	15	34,5% CO + 65,5% N ₂ = 6,45 Liter mit 4,22 Liter N ₂ + 2,23 Liter CO	1,50 Liter = 39,1% vom Gesamt-CO
3.	6,15 Gas mit 2,12 CO und 4,03 N ₂	0,67	15	34,5% CO + 65,5% N ₂	unverändert

Bei Einstellung des Gleichgewichtes nach 2 Durchgängen hatte die Lösung 39,1% von dem anfangs im Gemisch befindlichen Kohlenoxyd aufgenommen. Die Absorptionslösung enthielt vor dem Versuch 0,91 g Cupri- und 11,19 g Cuproverbindung, nach 8 Tagen 0,109 g

Cupri-, 10,521 g Cuproverbindung und 1,47 g metallisches Kupfer. Die Veränderung der Absorptionslösung zeigen die Kurven der Abb. 3.

Versuchsreihe 4
8 Liter Gemisch
mit 70% Kohlenoxyd

Die Absorptionslösung enthielt 15,66 g Cupro- und 1,7 g Cupriverbindung.

Eingefülltes Gasgemisch: 67,5% Kohlenoxyd u. 32,5% Stickstoff.

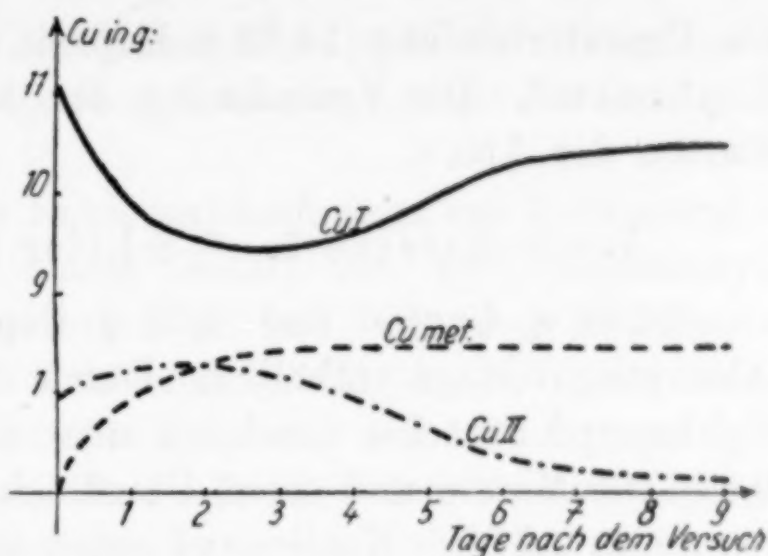


Abb. 3. Veränderung der CO-gesättigten Absorptionslösung der Versuchsreihe 3

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO-Menge
1.	7,9 Gas mit 5,33 CO und 2,57 N ₂	0,63	16	51,5% CO + 48,5% N ₂ = 5,72 Liter mit 2,95 Liter CO + 2,77 Liter N ₂	2,38 Liter = 44,6% vom Gesamt-CO
2.	5,42 Gas mit 2,79 CO und 2,63 N ₂	0,57	15	52,7% CO + 47,3% N ₂ = 5,78 Liter mit 3,05 Liter CO + 2,73 Liter N ₂	2,12 Liter = 39,8% vom Gesamt-CO
3.	5,48 Gas mit 2,89 CO und 2,59 N ₂	0,64	15	52,7% CO + 47,3% N ₂	unverändert

Bei Einstellung des Gleichgewichtes nach zwei Durchgängen hatte die Lösung 39,8% von dem anfangs im Gemisch befindlichen Kohlenoxyd aufgenommen.

Das neue Lösungsgleichgewicht hatte sich nach 7 Tagen bei 12° C eingestellt und enthielt dann an Cupriverbindung 0,083 g,

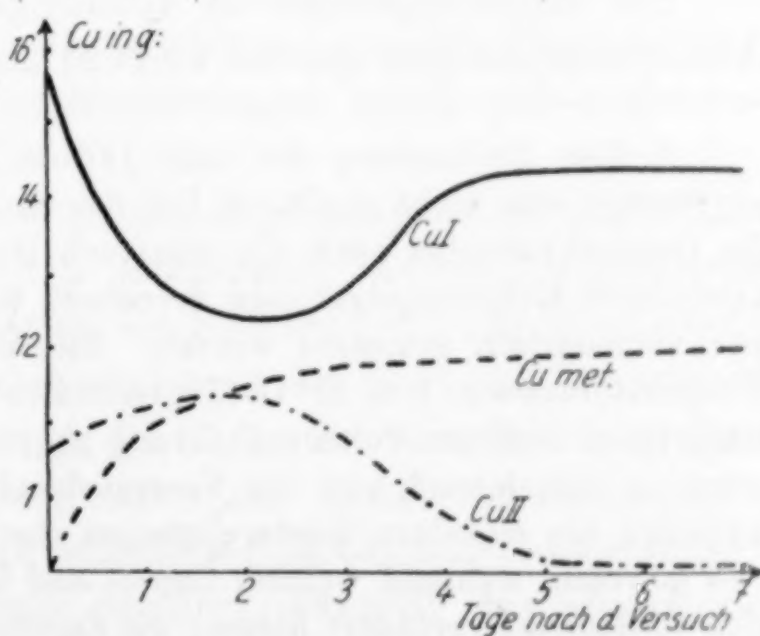


Abb. 4. Veränderung der CO-gesättigten Absorptionslösung der Versuchsreihe 4

an Cuproverbindung 14,36 g Kupfer und 2,92 g ausgeschiedenes Kupfermetall. Die Veränderung der Absorptionslösung zeigen die Kurven der Abb. 4.

Versuchsreihe 5. — 8 Liter reines Kohlenoxyd

24,38 g Cupro- und 1,63 g Cupriverbindung waren in der Absorptionsvorlage enthalten. Durch diese wurden 7,9 Liter reines Kohlenoxyd zunächst 6 mal bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,62 Liter/Minute und einem Überdruck von 16 mm geschickt, wobei insgesamt 2,8 Liter Kohlenoxyd aufgenommen wurden¹⁾. Zur Prüfung,

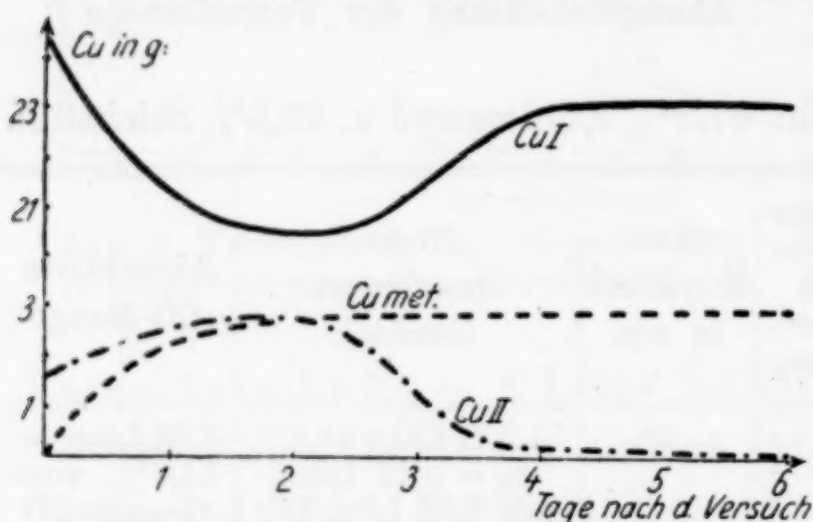


Abb. 5. Veränderung der CO-gesättigten Absorptionslösung der Versuchsreihe 5

ob die Lösung mit Kohlenoxyd gesättigt war, wurden die restlichen 5,1 Liter Kohlenoxyd wieder 6 mal durch die Lösung geschickt, wobei diese noch 0,1 Liter Kohlenoxyd aus dem Gas aufnahm. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Kohlenoxyds betrug demnach 2,9 Liter oder 36,7% von der Gesamtmenge des Gases. Die Veränderung der

Absorptionslösung zeigen die Kurven in Abb. 5.

Die Abhängigkeit der Kohlenoxydaufnahme vom Kohlenoxydgehalt des verwendeten Gasgemisches ist in Abb. 6 dargestellt.

Sie müßte eigentlich in Abhängigkeit zum Cuprosalzgehalt der Absorptionslösungen gesetzt werden; man erhält aber in diesem Falle

¹⁾ Eine Bestimmung der nach jedem Durchgang absorbierten Kohlenoxydmenge war nicht angängig. Bei den vorangehenden Versuchsreihen waren die Gemischvolumina nach den einzelnen Durchgängen aus den gasanalytisch bestimmten Kohlenoxydgehalten errechnet worden. Reines Kohlenoxyd kann nur volumetrisch gemessen werden. Hierzu hätte jedes Mal die durch den Temperaturanstieg von 12° C (Thermostaten-Temperatur) auf 22° C (Zimmertemperatur) bedingte Volumenänderung abgewartet werden müssen. Außerdem wäre — abweichend von der Versuchshandhabung bei den Reihen 1—4 — zwischen den einzelnen Gasdurchgängen eine vielfach größere Pause erforderlich gewesen, während welcher Cupro- und Cupridgehalt der Absorptionslösung sich fortlaufend verändert hätten; die Ergebnisse der Reihe 5 hätten daher mit denen der Reihen 1—4 nicht verglichen werden können. Deshalb fehlt hier die tabellarische Zusammenstellung.

eine gleichförmige Kurve, da die Cuprosalzmenge in der Absorptionslösung entsprechend dem steigenden Kohlenoxydgehalt der Gemische erhöht wurde.

Die Abb. 6 zeigt, daß die Kohlenoxydaufnahme aus Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen bis zu einem Gehalt von 40% Kohlenoxyd ansteigt, bei einem Gehalt zwischen 50 und 70% den Höchstwert erreicht und bei noch höherem Kohlenoxydgehalt (über 80%) nachläßt.

Betrachtet man die Veränderungen der mit Kohlenoxyd gesättigten Absorptionslösungen (Abb. 1—5) nach dem Versuche, so ist von jeder der 5 Lösungen die Veränderung ihres Gehaltes an Cupri- und Cuproverbindung sowie an metallischem Kupfer in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Bildung des Minimums an Cuprosalzverbindung und die des Maximums an Cuprisalzverbindung fallen zeitlich fast zusammen, und zwar dann, wenn sich etwa 90% des in den Absorptionslösungen entstehenden Kupfermetalles abgeschieden haben. Darauf tritt regelmäßig eine beträchtliche Abnahme des Gehaltes an Cupriverbindung ein, und der Cuprosalzgehalt nähert sich, während der Rest des metallischen Kupfers abgeschieden wird, wieder dem Wert, den die Absorptionslösung vor dem Versuch hatte. Diese Veränderungen der Absorptionslösungen lassen sich folgendermaßen erklären.

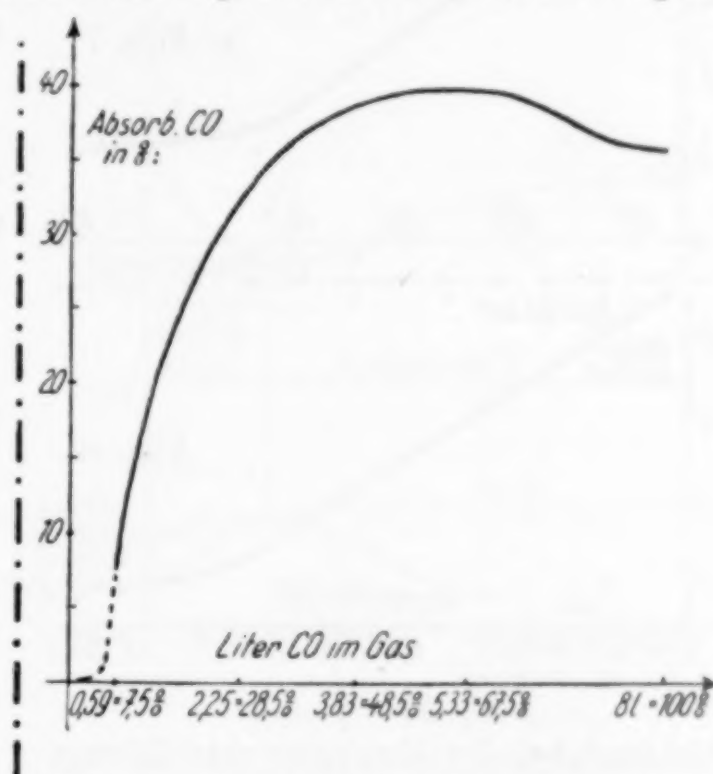


Abb. 6. Kohlenoxydaufnahme aus Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen

Das zunächst physikalisch gelöste Kohlenoxyd wird in die Verbindung $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_3)_x \cdot \text{CO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ übergeführt. Wesentlich größer als die Geschwindigkeit der Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd¹⁾ ist die Disproportionierungsgeschwindigkeit des nicht mit Kohlenoxyd beladenen Körpers $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_3)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ ²⁾, der zunächst in großem Überschuß in den Lösungen vorhanden ist. Daher ist anzunehmen, daß zuerst hauptsächlich das unveränderte Cuprosalz disproportioniert; das hierbei gebildete Cuprisalz oxydiert sekundär das absorbierte

¹⁾ Nach $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CO} + 2\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

²⁾ Nach $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd. Die Disproportionierungsgeschwindigkeit der nicht mit Kohlenoxyd beladenen Cuproverbindung wird bei den Versuchsreihen 1—4 immer größer, da sie mit dem Cuprosalzgehalt wächst und durch Kohlenoxyd begünstigt wird¹⁾. Entsprechend wächst auch die Geschwindigkeit der Oxydation des aufgenommenen Kohlenoxyds mit dem Cuprisalzgehalt der Lösungen und der Menge des aufgenommenen Kohlenoxyds. Aus den Abb. 7 und 8 ist zu sehen,

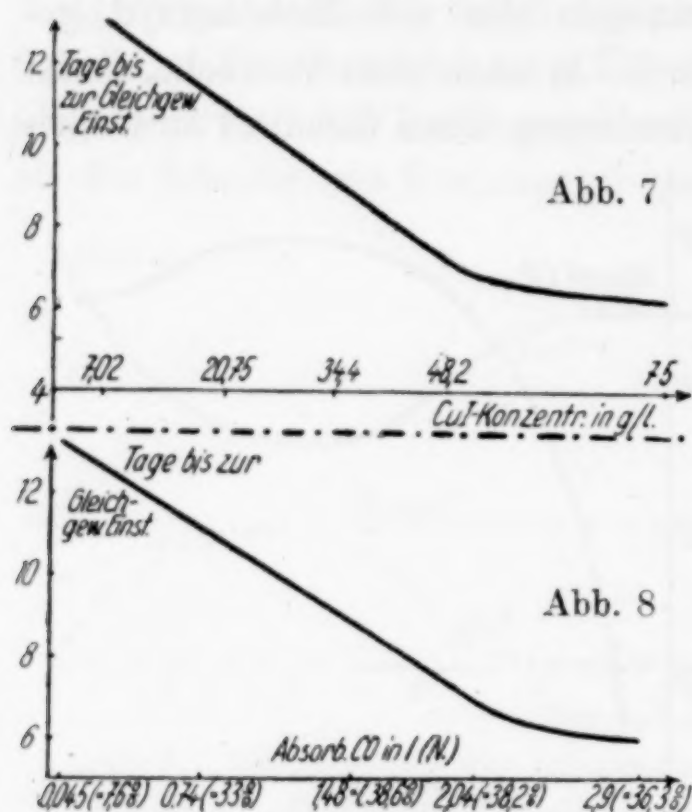


Abb. 7.

Abhängigkeit der Gleichgewichtsbildungs-Geschwindigkeit v. der Cu⁺-Konzentration in der Absorptionslösung

Abb. 8.

Abhängigkeit der Gleichgewichtsbildungs-Geschwindigkeit von der absorbierten CO-Menge

daß sie sowohl dem Cuprosalzgehalt der Lösungen wie auch der aufgenommenen Kohlenoxydmenge proportional ist.

II. Untersuchung des Verhaltens von Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen gegen Ammoniak- und Ammonkarbonat-gesättigte Cuprokarbonatlösungen unter veränderten Bedingungen

(Vermehrung von Cupri- bzw. Cuprogehalt der Absorptionslösungen, Erhöhung der Versuchstemperatur)

Die beschriebenen Versuche hatten ergeben, daß die Aufnahme von Kohlenoxyd in ammoniakalischen Cuprosalzlösungen, die relativ wenig Cupri-Verbindung enthalten, unter den angegebenen Bedingungen bei einem Gehalt von 50—70% Kohlenoxyd im strömenden Gas-

gemisch am höchsten ansteigt. Nach beendeter Aufnahme des Kohlenoxyds stellte sich in den Cuprosalzlösungen bei unvollständiger Oxydation des aufgenommenen Kohlenoxyds das bekannte Gleichgewicht: $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{met. Cu}$ von neuem ein. Im Anschluß hieran war jetzt zu prüfen, unter welchen Bedingungen sich die quantitative Oxydation des aufgenommenen Kohlenoxyds durch das Cuprisalz der Lösung ohne Abscheidung von metallischem Kupfer erreichen läßt. Hierzu dienten die folgenden Versuchsreihen.

¹⁾ H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 134.

Zur Anlage dieser Versuche war zunächst zu ermitteln, welcher Teil des aufgenommenen Kohlenoxyds maximal oxydiert werden kann. Dies ergibt die folgende Überlegung: Bei der Veränderung der Absorptionslösung nach dem Versuch laufen im wesentlichen 2 Vorgänge ab: 1. die Disproportionierung $2\text{Cu}' \rightleftharpoons \text{Cu}'' + \text{met. Cu}$ und 2. die Oxydation des absorbierten Kohlenoxyds durch das nach 1. gebildete Cuprisalz. Die Ergebnisse der früheren Versuche lassen nun — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von H. MÖLLER¹⁾ — erkennen, daß die Disproportionierungsgeschwindigkeit des Cuprosalzes erheblich größer ist als die Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-

oxydation. Dies wurde näher untersucht mit einer Absorptionslösung, die 0,91 g Cupri- und 11,19 g Cupro-Kupfer (d. i. die zur vollständigen Kohlenoxydabsorption erforderliche Cupromenge) enthielt; die Lösung war an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigt. Bei 12° C wurden 7,9 Liter Gas mit 48,5% Kohlenoxyd und 51,5% Stickstoff durch die Lösung geschickt. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kohlenoxydanteilen im

Gas und in der Lösung war nach dem zweiten Gasdurchgang erfolgt; dabei waren 1,50 Liter Kohlenoxyd = 39,1% vom Gesamtkohlenoxyd aufgenommen worden. Die nach dem Versuch eintretende Veränderung der Absorptionslösung in Abhängigkeit von der Zeit wurde bei 12° C verfolgt und ist in Abb. 9 wiedergegeben; das neue Gleichgewicht hatte sich nach 8 Tagen eingestellt. Die Lösung enthielt jetzt 0,109 g Cupri-, 10,52 g Cuprosalz und 1,47 g metallisches Kupfer. Die Abb. 9 zeigt, daß die Cuproverbindung in der Absorptionslösung nach dem Versuch in den ersten beiden Tagen nur disproportioniert und die Kohlenoxydoxydation erst vom dritten Tage ab vor sich geht. Nimmt man an, daß die Cuprisalzbildung nach $2\text{Cu}' \rightleftharpoons \text{Cu}'' + \text{met. Cu}$ der Zeit direkt proportional ist, so ergibt sich aus Abb. 9, daß nach 2 Tagen höchstens 1,9 g Kupfer als Cupriverbindung in der Lösung vorhanden sein können. Diese

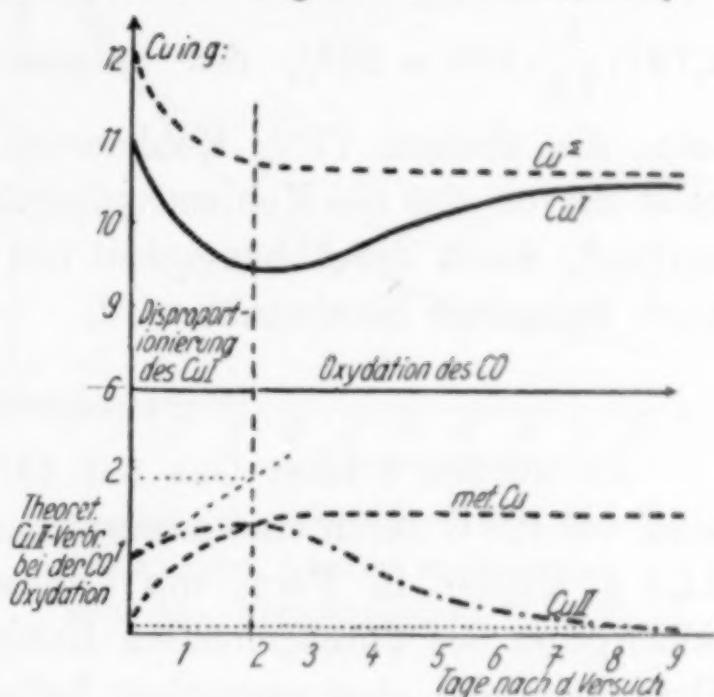


Abb. 9. Veränderung der Co-haltigen Absorptionslösung

¹⁾ H. MÖLLER, l. c.

1,9 g Kupfer werden in den folgenden 7 Tagen bis zur Gleichgewichtseinstellung infolge der Oxydation des Kohlenoxyds auf 0,109 g Kupfer vermindert. Mithin waren bei der Bildung des Kohlendioxyds 1,791 g Kupfer als Cupriverbindung wirksam. In Versuchsreihe 3 hatte die Absorptionslösung 1,50 Liter = 1,39 Liter (N) = 0,062 Mol. Kohlenoxyd aufgenommen. Um diese 1,39 Liter Kohlenoxyd quantitativ zu Kohlendioxyd zu oxydieren, hätten — gemäß der Grundgleichung $2\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$ — 7,9 g Cupri-Kupfer verfügbar sein müssen. Nach unserer Annahme konnten aber nur 1,791 g Kupfer in Form von Cupriverbindung wirksam sein. Im Versuch mußten demgemäß $1,791 \cdot \frac{1}{7,9} \cdot 100 = 23\%$ des aufgenommenen Kohlenoxyds oxydiert sein; die übrigen 77% Kohlenoxyd blieben unverändert. Hieraus geht hervor, daß die Kohlenoxydoxydation, die an sich schon langsam verläuft, durch die Abhängigkeit von der verfügbaren Cuprisalzmenge noch besonders beschränkt wird.

Versuchsreihe 6

Es wurden 8 Liter Gas mit 49% Kohlenoxyd und 51% Stickstoff bei 12° C durch eine Absorptionslösung geschickt. Diese enthielt 11,3 g Kupfer in Form von Cuprosalz (d. i. die zur vollständigen Absorption des durchgehenden Kohlenoxyds erforderliche Menge an Cuprosalz) und eine gegenüber Reihe 3 erhöhte Cuprisalzmenge mit 14,35 g Kupfer; dadurch sollte die Abscheidung von metallischem

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO ₂ -Menge
1.	7,9 Gas mit 3,87 CO und 4,03 N ₂	1,02	14	34,0% CO + 66,0% N ₂ = 6,41 Liter mit 2,18 Liter CO + 4,23 Liter N ₂	1,69 Liter = 43,7% vom Gesamt-CO
2.	6,11 Gas mit 2,08 CO und 4,03 N ₂	1,0	14	34,3% CO + 65,7% N ₂ = 6,33 Liter mit 2,17 Liter CO + 4,16 Liter N ₂	1,60 Liter = 41,3% vom Gesamt-CO
3.	6,03 Gas mit 2,07 CO und 3,96 N ₂	1,08	13	34,6% CO + 65,4% N ₂ = 6,27 Liter mit 2,17 Liter CO + 4,10 Liter N ₂	1,50 Liter = 38,7% vom Gesamt-CO
4.	5,97 Gas mit 2,07 CO und 3,9 N ₂	1,06	13	34,6% CO + 65,4% N ₂	unverändert

Kupfer verhindert werden. Die Gesamt-Kupferkonzentration betrug 25,65 g Kupfer in 325 cm³ Absorptionslösung; an Ammoniak und Ammonkarbonat war die Lösung gesättigt.

Nach der Gleichgewichtseinstellung, die im 3. Durchgang lag, waren 1,50 Liter = 38,7% vom ganzen Kohlenoxyd in der Absorptionslösung aufgenommen worden.

Die Veränderung der Absorptionslösung nach dem Versuch zeigen die Kurven in Abb. 10. Die Gleichgewichtseinstellung ging jetzt ohne Abscheidung von metallischem Kupfer vor sich. Die Cuprisalzmenge oxydierte 1,4 Liter, d. h. das ganze von der Lösung aufgenommene Kohlenoxyd.

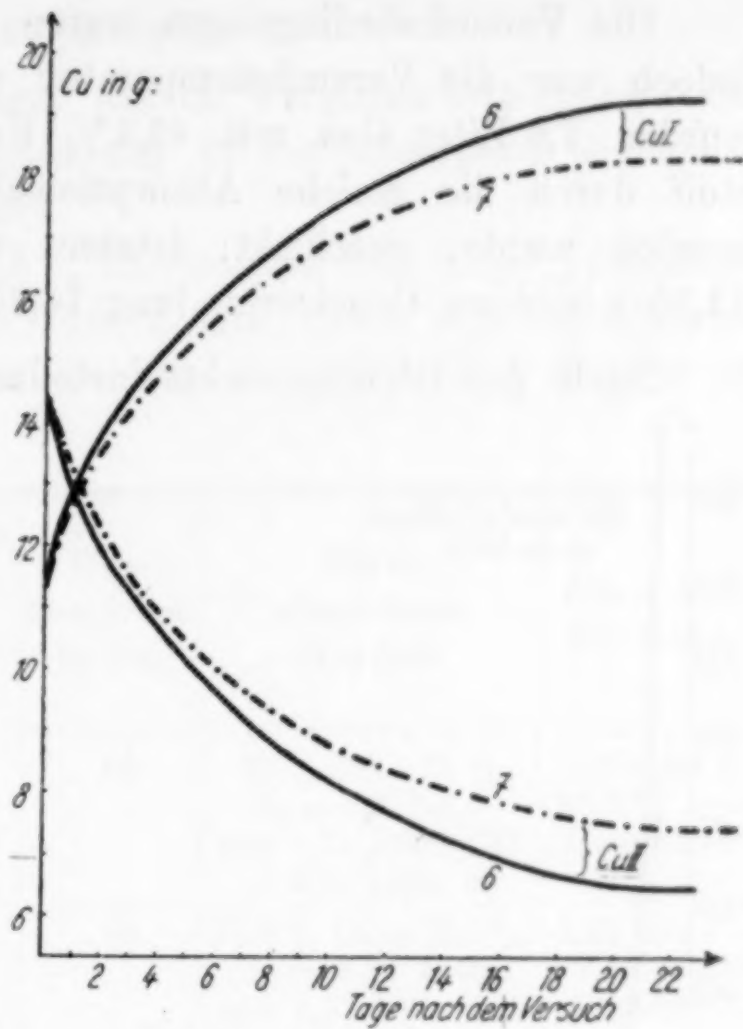


Abb. 10. Veränderung der CO-haltigen Absorptionslösungen aus den Versuchsreihen 6 u. 7

Versuchsreihe 7

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO-Menge
1.	7,9 Gas mit 3,89 CO und 4,01 N ₂	1,05	14	36,5% CO + 63,5% N ₂ = 6,63 Liter mit 2,42 Liter CO + 4,21 Liter N ₂	1,47 Liter = 37,8% vom Gesamt-CO
2.	6,33 Gas mit 2,31 CO und 4,02 N ₂	1,01	14	37,7% CO + 62,3% N ₂ = 6,76 Liter mit 2,55 Liter CO + 4,21 Liter N ₂	1,34 Liter = 34,5% vom Gesamt-CO
3.	6,46 Gas mit 2,44 CO und 4,02 N ₂	1,08	13	39,0% CO + 61,0% N ₂ = 6,91 Liter mit 2,7 Liter CO + 4,21 Liter N ₂	1,29 Liter = 33,2% vom Gesamt-CO
4.	6,61 Gas mit 2,58 CO und 4,03 N ₂	1,06	13	39% CO + 61% N ₂	unverändert

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei Reihe 6, jedoch war die Versuchstemperatur von 12° auf 18° erhöht. Es wurden 7,9 Liter Gas mit 49,3% Kohlenoxyd und 50,7% Stickstoff durch die gleiche Absorptionslösung, die bei Reihe 6 verwendet wurde, geschickt; letztere enthielt an Cuproverbindung 11,35 g und an Cupriverbindung 14,35 g Kupfer.

Nach der Gleichgewichtseinstellung waren 1,29 Liter = 33,2% vom ganzen Kohlenoxyd

vom ganzen Kohlenoxyd von der Absorptionslösung aufgenommen worden, d. h. wesentlich weniger als bei Reihe 6. Als exothermer Vorgang wächst die Kohlenoxydaufnahme mit sinkender Temperatur.

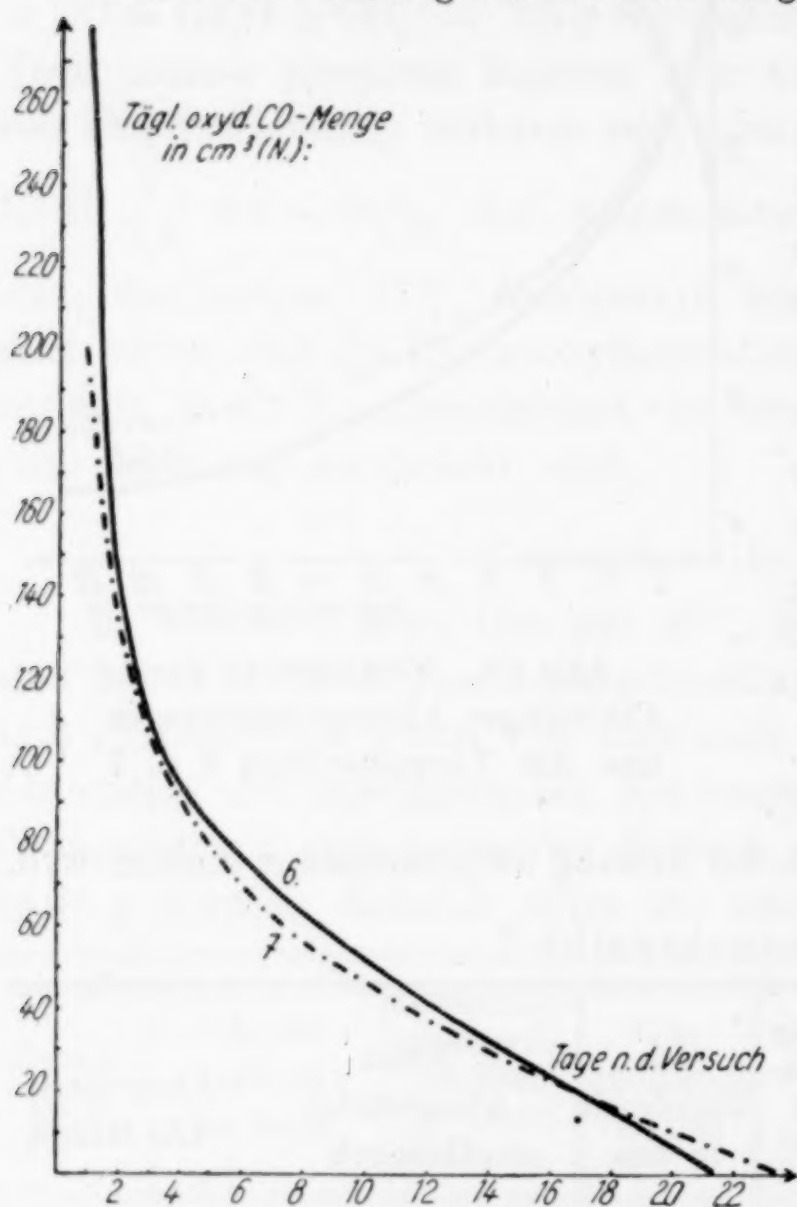


Abb. 11. Täglich oxydierte CO-Mengen

durch das Kohlenoxyd wurden vom vorhandenen Cuprisalz 6,94 g Kupfer reduziert, d. h. 1,222 Liter Kohlenoxyd wurden oxydiert.

Die Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit wird durch die vom Kohlenoxyd täglich reduzierten Cuprisalzmengen wiedergegeben; diese sind für Reihe 6 und 7 aus Abb. 10 zu entnehmen. Aus den ermittelten Cuprisalzmengen können die Volumina des täglich oxydierten Kohlenoxyds errechnet werden (Darstellung in Abb. 11).

Die graphische Darstellung (Abb. 10) der Veränderungen der Absorptionslösungen nach dem Versuch zeigt, daß die Gleichgewichtseinstellung derkohlenoxydhaltigen Absorptionslösung der Reihe 7 ebenso vor sich ging wie bei Reihe 6. Eine Abscheidung von metallischem Kupfer fand nicht statt. Die Oxydation des absorbierten Kohlenoxyds war quantitativ;

Versuchsreihe 8

Hier sollte gezeigt werden, wie im Vergleich mit Reihe 3 der doppelte Gehalt an Cuproverbindung in der Absorptionslösung die Kohlenoxydaufnahme beeinflußt.

8 Liter Gemisch mit 49,5% Kohlenoxyd und 50,5% Stickstoff bei 18°C wurden mit 1,05 Liter/Minute durch 325 cm³ Lösung geschickt, die 22,7 g Kupfer als Cupro- und 3,84 g Kupfer als Cupriverbindung enthielt.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/ Minute	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte CO-Menge
1.	7,9 Gas mit 3,91 CO und 3,99 N ₂	1,07	16	29% CO + 71% N ₂ = 5,9 Liter mit 1,71 Liter CO + 4,19 Liter N ₂	2,2 Liter = 56,2% vom Gesamt-CO
2.	5,6 Gas mit 1,62 CO und 3,98 N ₂	1,06	16	27,6% CO + 72,4% N ₂ = 5,72 Liter mit 1,58 Liter CO + 4,14 Liter N ₂	2,24 Liter = 57,3% vom Gesamt-CO
3.	5,42 Gas mit 1,50 CO und 3,92 N ₂	1,03	16	26,5% CO + 73,5% N ₂ = 5,53 Liter mit 1,46 Liter CO + 4,07 Liter N ₂	2,28 Liter = 58,2% vom Gesamt-CO
4.	5,23 Gas mit 1,39 CO und 3,84 N ₂	1,04	17	26,5% CO + 73,5% N ₂	unverändert

Insgesamt wurden 2,28 Liter = 58,2% vom ganzen Kohlenoxyd absorbiert, d. h. fast die Hälfte mehr als bei Reihe 3.

Versuchsteil

Zu den Untersuchungen wurden reines Kohlenoxyd, das laboratoriumsmäßig in bekannter Weise hergestellt wurde, und reiner Stickstoff (Glühlampenstickstoff) verwendet.

Die zur Kohlenoxydabsorption erforderlichen ammoniakalischen Kupfersalzlösungen mit bestimmtem Gehalt an Cuproverbindung wurden so zubereitet, daß eine gemessene Menge einer ammoniakalischen Cuproamminkarbonatlösung von bekanntem Cuprosalzgehalt, die stets auch etwas Cupriverbindung enthielt, mit einer an Ammoniak gesättigten Ammonkarbonatlösung unter Luftausschluß auf ein bestimmtes Volumen gebracht wurde. Zur Darstellung der Cuprokarbonatlösungen wurde Cuprikarbonat in Ammoniakwasser unter

Zusatz von Ammonkarbonat aufgelöst und darauf in Druckflaschen unter Stickstoff über Kupfermetall (feine Blechstreifen) stehen gelassen. Die Bildungsgeschwindigkeit des Cuprosalzes ist anfangs am größten. Die Lage des Gleichgewichtes hängt ab von der Temperatur, der Oberfläche des Kupfermetalles, der Konzentration an Cuprisalz und der Art des Anions, von denen das Karbonat-Ion als das günstigste gewählt wurde. Nach Ansatz einer solchen Absorptionslösung wurde die Bildung des Gleichgewichtes $\text{Cu}^{II} + \text{met. Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^I$

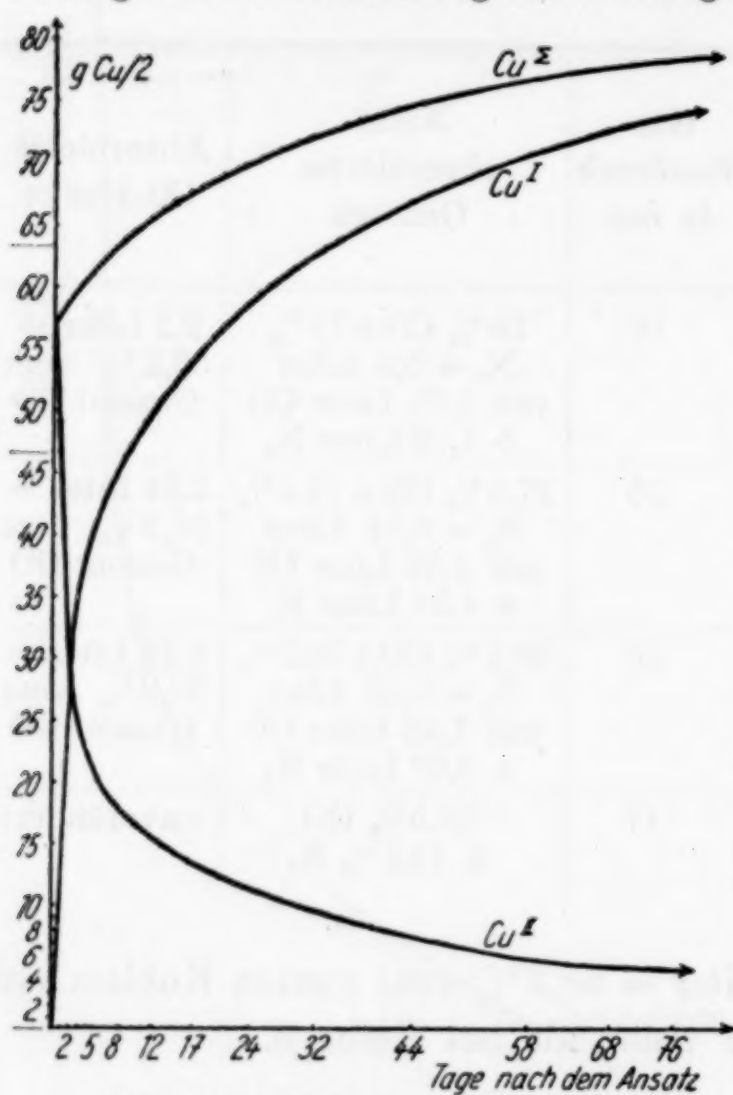


Abb. 12. Gleichgewichtseinstellung einer Absorptionslösung

(vgl. Abb. 12) durch maßanalytische Bestimmungen der Cupro- und Cuprimengen laufend verfolgt. Die notwendigen gas- und maßanalytischen Bestimmungen wurden nach den bekannten Methoden ausgeführt¹⁾.

Apparatur

In der abgebildeten Apparatur (Abb. 13) sollte ein bestimmtes Gasgemisch beliebig oft durch eine Absorptionslösung geschickt werden. Beim Strömen des Gemisches durch die Absorptionslösung mußten Versuchstemperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Grundsätzlich

wurde bei allen Versuchen das Eindringen von Luft ausgeschlossen.

In den Gasometer *A*, der mit einem Niveaugefäß *B* verbunden war, wurde durch die Zuführung *Z* ein bestimmtes Volumen (in der Regel 8 Liter) eines Gasgemisches eingefüllt und davon vor dem Versuch 100 cm³ zur Gasanalyse entnommen. Durch den vorderen Teil der Ringleitung *C* wurde das Gasgemisch durch die Reaktionsflasche *R* (Jenaer Gaswaschflasche) geführt, in der die abgemessene Absorptionslösung (325 cm³ bei 11,5 cm Schichthöhe) enthalten war. Mit dem Quecksilbermanometer *M* wurde der Druck vor und hinter der Reaktionsflasche konstant gehalten. Durch die Flasche *R* strömte

¹⁾ Vgl. auch bei H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 119 u. 149.

das Gasgemisch darauf in den Gasometer *D* über, der zunächst mit Wasser gefüllt und mit dem Niveaugefäß *E* verbunden war. Aus dem Gasometer *D* konnten mit Hilfe des Rohres *v* Gasproben entnommen werden. Das Gemisch im Gasometer *D* konnte durch die Rückleitung *C* wieder unmittelbar in den Gasometer *A* zurückströmen. Zur Durchführung besonderer Gasbewegungen enthielt die Ringleitung *C* noch einige Dreiwegehähne und die Reaktionsflasche ein

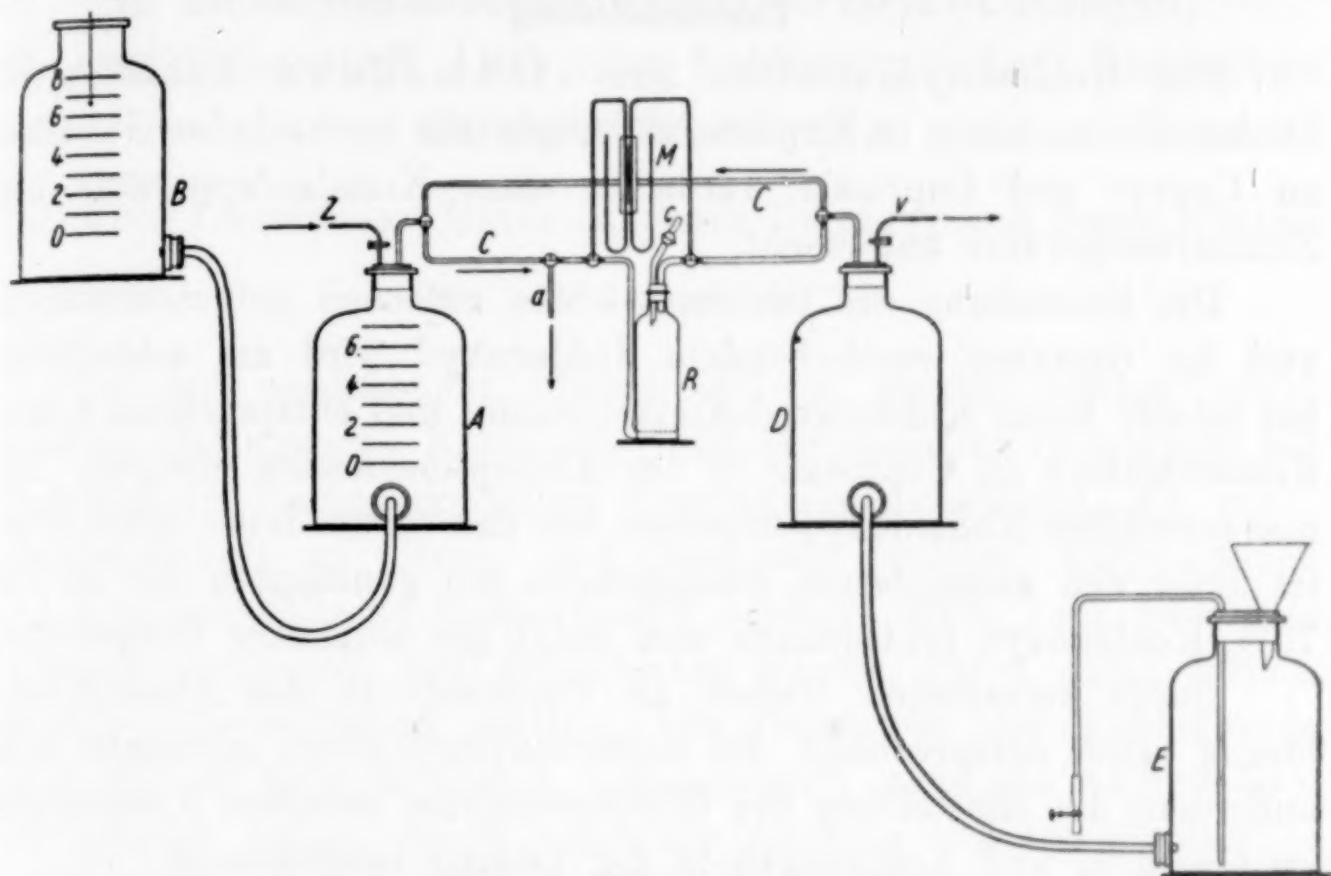


Abb. 13. Versuchsanordnung

besonderes Zuführungsrohr *c*, das zum Einfüllen der Absorptionslösung diente.

Zeigte im Verlauf einer Versuchsreihe die Gasanalyse keine Veränderung des Restgases mehr an, so war die Reaktion zwischen Gasgemisch und Absorptionslösung praktisch beendet. Letztere wurde dann mit dem Restgas unter Betätigung des Niveaugefäßes *E* durch das Ableitungsrohr *a* hindurch in ein mit Stickstoff gefülltes Aufbewahrungsgefäß gedrückt, in dem die Veränderungen der Absorptionslösungen maßanalytisch verfolgt wurden. Zur Erhaltung der Versuchstemperatur standen beide Gasometer *A* und *B* sowie die Flasche *R* mit der Absorptionslösung in einem großen Thermostaten, der durch geregelten Wasserdurchfluß auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Durch besondere Vorversuche wurde bestätigt, daß der Gehalt an zirkulierendem Ammoniak weder die gasanalytischen noch andere Bestimmungen über die angemessenen Fehlergrenzen hinaus

beeinflußt; dies gilt auch für die Ammoniakverarmung der Absorptionslösungen.

Die relativ geringe Löslichkeit von Kohlenoxyd in Wasser zwischen 10 und 20°C ist etwa die gleiche wie von Luft und wurde dadurch ausgeschaltet, daß die Sperrwässer bei den betreffenden Versuchstemperaturen vorher mit Kohlenoxyd gesättigt waren.

Zusammenfassung

Die Kohlenoxydaufnahme aus strömenden Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen in Kupfersalzlösungen mit wechselnden Gehalten an Cupro- und Cuprisalz wurde in einer Kreislaufapparatur bei Zimmertemperatur untersucht.

Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen aufgenommenem und im Gasraum verbleibendem Kohlenoxyd wird am schnellsten bei relativ hoher Kohlenoxyd-Konzentration und entsprechend hoher Konzentration an Cuprosalz in der Absorptionslösung erreicht. Die mengenmäßige Kohlenoxydaufnahme aus den verwendeten Gemischen ist unter den angegebenen Bedingungen am günstigsten bei 50 bis 70% Kohlenoxyd im Gemisch und steigt mit sinkender Temperatur.

Durch vermehrten Gehalt an Cuprosalz in der Absorptionslösung wird entsprechend die Kohlenoxydaufnahme gesteigert und außerdem die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Kohlenoxyd im Gasraum und Kohlenoxyd in der Lösung beschleunigt.

In den kohlenoxydhaltigen Absorptionslösungen tritt eine unvollständige Disproportionierung des Cuprosalzes in Cuprisalz und metallisches Kupfer ein; hierbei durchlaufen gleichzeitig der Cuprosalzgehalt ein Minimum und der Cuprisalzgehalt ein Maximum, während die Menge des sich abscheidenden metallischen Kupfers stetig ansteigt.

Das bei der Disproportionierung gebildete Cuprisalz verursacht sekundär eine unvollständige Oxydation des Kohlenoxyds.

Durch richtige Abstimmung der Versuchsbedingungen gelingt es, das in der Absorptionslösung aufgenommene Kohlenoxyd quantitativ zu Kohlendioxyd zu oxydieren, ohne daß sich metallisches Kupfer abscheidet.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1938.

Die Aufnahme von Sauerstoff bzw. Kohlenoxyd und Sauerstoff in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Sauerstoff, Luft oder Kohlenoxyd—Luft-Gemischen durchströmt werden

VON KURT LESCHEWSKI, HEINZ-GÜNTHER TOLKMITT UND HEINZ MÖLLER

Mit 7 Abbildungen im Text

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, unter welchen Bedingungen Kohlenoxyd aus strömenden Gemischen mit Stickstoff in ammoniakalischen Kupferkarbonatlösungen, die wechselnden Gehalt an Cupro- und Cupri-Salz besitzen, aufgenommen und gegebenenfalls zu Kohlendioxyd oxydiert wird; Luft bzw. gasförmiger Sauerstoff und metallisches Kupfer waren dabei grundsätzlich ausgeschlossen worden. Die Oxydation des Kohlenoxyds kann, wie H. MÖLLER und K. LESCHEWSKI²⁾ schon am ruhenden Gas gezeigt haben, durch bestimmte Zugaben von Sauerstoff oder Luft³⁾ beträchtlich gesteigert werden. Wir haben jetzt auch diese Untersuchungen auf das strömende System ausgedehnt und zunächst festgestellt, wie Sauerstoff, der allein oder im Gemisch mit Stickstoff durch ammoniakalische Kupferkarbonatlösung strömt, von dieser bei Zimmertemperatur aufgenommen wird. Hierbei waren Apparatur und allgemeine Versuchsbedingungen die gleichen wie in der vorstehenden Mitteilung.

I. Das Verhalten von Sauerstoff—Stickstoff-Gemischen gegen ammoniakalische Lösungen von Cupro- und Cupri-Karbonat

Die Absorptionslösung hatte wie bisher ein Volumen von 325 cm³ (Schichthöhe 11,5 cm) und war bei 18° C an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigt. Sie enthielt Cupri- und Cupro-Karbonat im Ver-

¹⁾ Vgl. S. 369.

²⁾ H. MÖLLER u. K. LESCHEWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 153.

³⁾ Vgl. auch W. R. HAINSWORTH u. E. Y. TITUS, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 1.

hältnis von etwa 1:2 (Cu)¹⁾, d.h. insgesamt 18,5 g Cu in Form von 7,0 g Cupri- und 11,5 g Cupro-Kupfer; Herstellung und Zusammensetzung waren die gleichen wie bei den schon beschriebenen Kohlenoxyd-Stickstoff-Untersuchungen²⁾. In 5 Versuchsreihen wurden mit dieser Absorptionslösung folgende Gemische geprüft:

Reihe a: Reiner Sauerstoff,

Reihe b: 58 % Sauerstoff + 42 % Stickstoff,

Reihe c: 20,8 % Sauerstoff + 79,2 % Stickstoff,

Reihe d: 13 % Sauerstoff + 87 % Stickstoff,

Reihe e: 7,7 % Sauerstoff + 92,3 % Stickstoff.

Versuchsreihe a

7,99 Liter reiner Sauerstoff; Absorptionslösung mit 7,0 g Cupri- und 11,5 g Cupro-Kupfer

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,99 Gas mit 7,75 O ₂ + 0,24 N ₂	1,0	17	6,2% N ₂ + 93,8% O ₂ = 7,18 Liter mit 0,445 Liter N ₂ + 6,735 Liter O ₂	1,015 Liter = 13,1% vom Ges.-O ₂ = 0,92 Liter (N)
2.	6,88 Gas mit 6,453 O ₂ + 0,427 N ₂	0,99	17	6,30% N ₂ + 93,7% O ₂ = 6,793 Liter mit 0,43 Liter N ₂ + 6,36 Liter O ₂	1,105 Liter = 14,3% vom Ges.-O ₂ = 1,0 Liter (N)

Bei weiteren Durchgängen des Gasrestes nahm die Absorptionslösung keinen Sauerstoff mehr auf.

In der Absorptionslösung waren 11,52 g (Cu) Cuproverbindung zu Cupriverbindung oxydiert worden. Das entspricht einer absorbierten Sauerstoffmenge von 1,015 Liter = 14,3 % vom Gesamtsauerstoff; den gleichen Wert ergab die Gasanalyse.

Versuchsreihe b

6,6 Liter Gemisch mit 58,4 % Sauerstoff und 41,6 % Stickstoff;
Absorptionslösung wie Reihe a

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	6,5 Gas mit 3,8 O ₂ + 2,7 N ₂	0,95	17	50,8% N ₂ + 49,2% O ₂ = 5,7 Liter mit 2,9 Liter N ₂ + 2,8 Liter O ₂	1,0 Liter = 26,3% vom Ges.-O ₂ = 0,907 Liter O ₂ (N)

¹⁾ Die angegebenen Kupfersalzkonzentrationen bzw. ihre Verhältnisse sind durchweg auf Kupfermetall (Cu) bezogen.

²⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

Versuchsreihe b (Fortsetzung)

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
2.	5,4 Gas mit 2,65 O ₂ + 2,75 N ₂	0,94	17	52,5% N ₂ + 47,5% O ₂ = 5,43 Liter mit 2,85 Liter N ₂ + 2,58 Liter O ₂	1,07 Liter = 28,2% vom Ges.-O ₂ = 0,97 Liter O ₂ (N)
3.	5,13 Gas mit 2,44 O ₂ + 2,69 N ₂	0,97	17	53,8% N ₂ + 46,2% O ₂ = 5,18 Liter mit 2,79 Liter N ₂ + 2,39 Liter O ₂	1,12 Liter = 29,5% vom Ges.-O ₂ = 1,02 Liter O ₂ (N)

In der Absorptionslösung wurden 11,6 g (Cu) Cuproverbindung zu Cupriverbindung oxydiert; 29,5% vom Gesamtsauerstoff waren aufgenommen worden. Das entspricht einer Aufnahme von 1,02 Liter Sauerstoff; das gleiche Ergebnis zeigte die Gasanalyse.

Versuchsreihe c

8 Liter Luft mit 1,66 Liter Sauerstoff und 6,34 Liter Stickstoff;
Absorptionslösung wie Reihe a

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Gas mit 1,64 O ₂ + 6,26 N ₂	0,99	17	86,4% N ₂ + 13,6% O ₂ = 7,48 Liter mit 6,46 Liter N ₂ + 1,02 Liter O ₂	0,62 Liter = 37,8% vom Ges.-O ₂ = 0,56 Liter (N)
2.	7,18 Gas mit 0,98 O ₂ + 6,2 N ₂	0,97	17	87,9% N ₂ + 12,1% O ₂ = 7,26 Liter mit 6,38 Liter N ₂ + 0,88 Liter O ₂	0,72 Liter = 43,8% vom Ges.-O ₂ = 0,65 Liter (N)
3.	6,96 Gas mit 0,84 O ₂ + 6,12 N ₂	0,98	17	89,1% N ₂ + 10,9% O ₂ = 7,07 Liter mit 0,77 Liter O ₂ + 6,3 Liter N ₂	0,79 Liter = 48,2% vom Ges.-O ₂ = 0,714 Lit. (N)

Nach 12 Durchgängen veränderte sich die Zusammensetzung des Restgases nicht mehr; es hatte die Zusammensetzung: 0,57 Liter Sauerstoff und 6,0 Liter Stickstoff. Demnach waren aufgenommen: 0,895 Liter Sauerstoff = 60,3% vom gesamten Sauerstoff. In der Absorptionslösung wurden 10,78 g (Cu) Cuproverbindung = 97% der Ausgangsmenge zu Cupriverbindung oxydiert, d. h. hiernach wurden 0,95 Liter Sauerstoff aufgenommen.

Versuchsreihe d

8 Liter Gemisch mit 13,2 % Sauerstoff und 86,8 % Stickstoff;
Absorptionslösung wie bei Reihe a

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Gas mit 1,04 O ₂ + 6,86 N ₂	0,99	17	93,9% N ₂ + 5,3% O ₂ = 7,52 Liter mit 7,06 Liter N ₂ + 0,46 Liter O ₂	0,58 Liter = 55,7% vom Ges.-O ₂ = 0,523 Lit. (N)
2.	7,22 Gas mit 0,44 O ₂ + 6,78 N ₂	0,99	17	94,7% N ₂ + 5,3% O ₂ = 7,35 Liter mit 6,96 Liter N ₂ + 0,39 Liter O ₂	0,63 Liter = 60,6% vom Ges.-O ₂ = 0,568 Lit. (N)
3.	7,05 Gas mit 0,375 O ₂ + 6,675 N ₂	1,0	17	95,3% N ₂ + 4,7% O ₂ = 7,2 Liter mit 6,86 Liter N ₂ + 0,34 Liter O ₂	0,665 Liter = 64,0% vom Ges.-O ₂ = 0,6 Liter (N)
4.	6,9 Gas mit 0,325 O ₂ + 6,575 N ₂	0,96	17	95,75% N ₂ + 4,25% O ₂ = 7,06 Liter mit 6,76 Liter N ₂ + 0,3 Liter O ₂	0,69 Liter = 66,3% vom Ges.-O ₂ = 0,622 Lit. (N)

Nach vier Durchgängen veränderte sich die Sauerstoffaufnahme praktisch nicht mehr. In diesen vier Gasdurchgängen waren 7,5 g (Cu) Cuproverbindung zu Cupriverbindung oxydiert worden; das entspricht einer Sauerstoffaufnahme von 0,66 Liter O₂ = 70,3 % vom Gesamt-sauerstoff.

Versuchsreihe e

8 Liter Gemisch mit 7,7 % Sauerstoff und 92,3 % Stickstoff;
Absorptionslösung wie bei Reihe a

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Gas mit 0,61 O ₂ + 7,29 N ₂	1,0	17	95,7% N ₂ + 4,3% O ₂ = 7,826 Liter mit 7,49 Liter N ₂ + 0,336 Liter O ₂	0,724 Liter = 44,8% vom Ges.-O ₂ = 0,249 Lit. (N)
2.	7,526 Gas mit 0,324 O ₂ + 7,202 N ₂	1,02	17	96,6% N ₂ + 3,4% O ₂ = 7,65 Liter mit 7,39 Liter N ₂ + 0,26 Liter O ₂	0,338 Liter = 55,4% vom Ges.-O ₂ = 0,307 Lit. (N)
3.	7,35 Gas mit 0,25 O ₂ + 7,10 N ₂	1,02	17	97,5% N ₂ + 2,5% O ₂ = 7,528 Liter mit 7,34 Liter N ₂ + 0,188 Liter O ₂	0,4 Liter = 65,6% vom Ges.-O ₂ = 0,363 Lit. (N)

Nach 13 Durchgängen veränderte sich die Zusammensetzung des Restgases nicht mehr. Die von der Absorptionslösung aufgenommene Sauerstoffmenge betrug 0,498 Liter = 91% vom Gesamtsauerstoff. 6,2 g Cupro-Kupfer waren zu Cupri-Kupfer oxydiert worden; das entspricht einer Sauerstoffaufnahme von 0,545 Liter = 98,5% vom Gesamtsauerstoff.

Ergebnisse der Versuchsreihen a—e

Stellt man die bei den Sauerstoff- bzw. Gemischdurchgängen aufgenommenen Sauerstoffmengen graphisch dar, so erhält man folgendes Bild (vgl. Abb. 1).

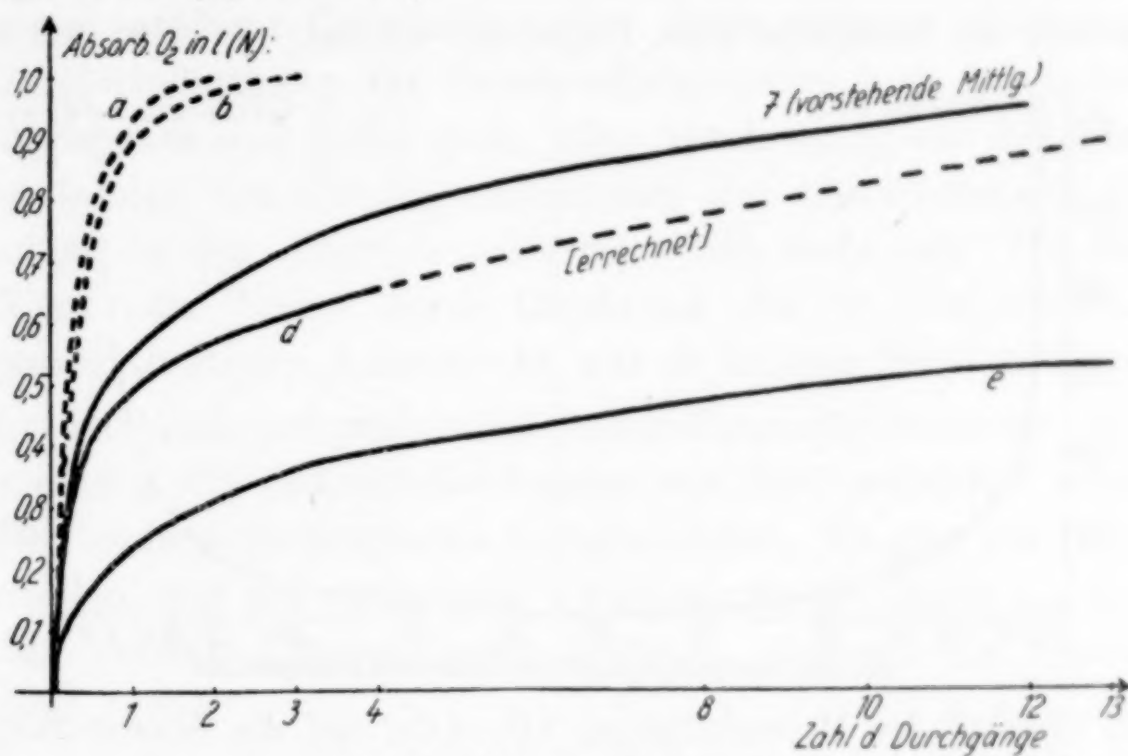


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme

Folgerungen: 1. Ist die Sauerstoffmenge im Gasgemisch größer oder gleich der Menge, die von dem vorgelegten Cuprosalz aufgenommen werden kann, so erfolgt die Sauerstoffaufnahme verhältnismäßig rasch und stetig, bis alles Cuprosalz in der Absorptionslösung zu Cuprisalz oxydiert ist. Wenn der Sauerstoffanteil im Gasgemisch kleiner ist als die verfügbare Cuprosalzmeng e, wird er zunehmend langsamer, aber quantitativ aufgenommen. Vergleicht man hiermit die in der voranstehenden Mitteilung beschriebene, unter analogen Bedingungen durchgeführte CO-Aufnahme aus Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen, so macht sich deren komplizierter Gang gegenüber den einfachen Verhältnissen bei der Sauerstoffaufnahme besonders geltend. Der Grund für die verschiedene Aufnahme von Sauerstoff bzw. Kohlenoxyd unter vergleichbaren Bedingungen ist in der hauptvalenzmäßigen, irreversiblen Umsetzung bei der Sauerstoff-

aufnahme (Oxydation): $\text{O}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{CuO}$ gegenüber der reversiblen bzw. veränderlichen Anlagerung von Kohlenoxyd: $\text{Cu} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu} \cdot \text{CO}$ zu sehen.

2. Die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff von ammoniakalischen Cuprosalzlösungen aufgenommen wird, ist im wesentlichen abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch und dem Molverhältnis $1\text{O}_2 : 4\text{Cu}$. Den Einfluß dieses Molverhältnisses zeigt Abb. 2.

Hier ist die Zahl der Gasdurchgänge in den Versuchsreihen a—e in Abhängigkeit gesetzt zum Überschuß an Sauerstoff bzw. Cuprosalz, bezogen auf das Molverhältnis $1\text{O}_2 : 4\text{Cu} = 1:1$. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme mit steigendem Überschuß an Sauerstoff bzw. Cuprosalz wächst; sie wird um so ge-

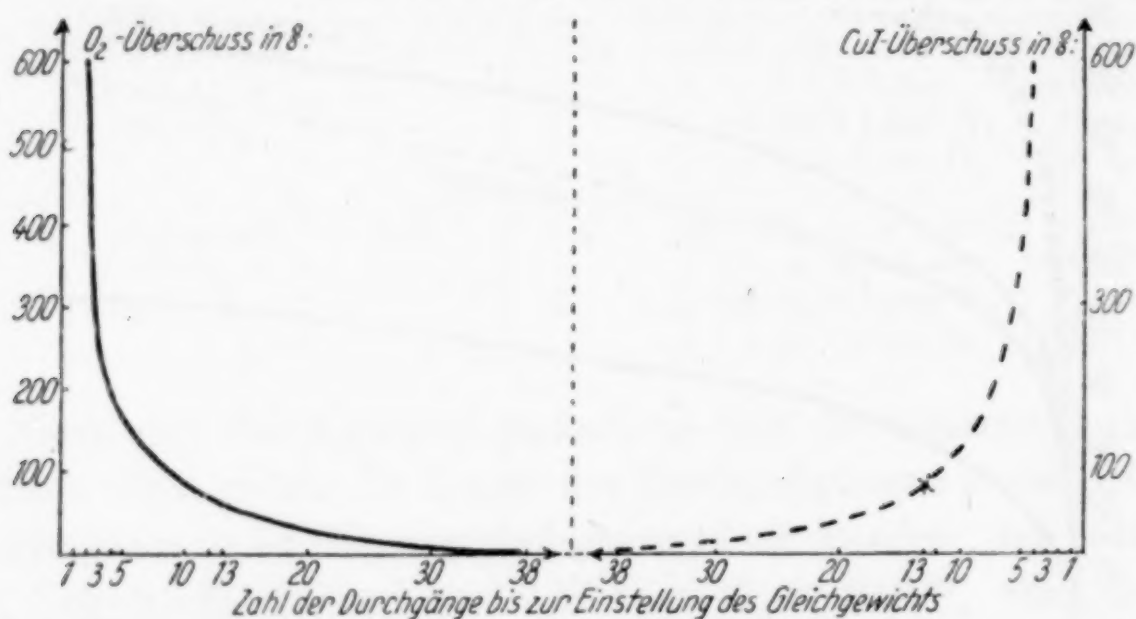


Abb. 2. Einfluß des Molverhältnisses $1\text{O}_2 : 4\text{Cu}$ auf die Sauerstoffaufnahme

ringer, je mehr sich die Sauerstoff- und Cuprosalzmengen obigem Molverhältnis nähern, bei dem die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit den kleinsten Wert erreicht. Wählt man jedoch als Maß für die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme nicht die Zahl der Gasdurchgänge, bei denen entweder die Oxydation des vorhandenen Cuprosalzes oder die Absorption des vorhandenen Sauerstoffs vollständig ist, sondern die bei den einzelnen Gasdurchgängen aufgenommenen Volumina Sauerstoff, so ist die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit um so geringer, je weniger Sauerstoff das Gasgemisch enthält.

3. Bezüglich der Absorptionsgeschwindigkeiten von Kohlenoxyd und Sauerstoff sind die Versuchsreihen 7 (der vorstehenden Mitteilung) und d (dieser Mitteilung) bemerkenswert. Sie zeigen, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (wenn man von dem prozentualen Kohlenoxyd- bzw. Sauerstoffgehalt in den Gasgemischen absieht),

während der ersten drei Durchgänge 0,62 Liter Sauerstoff bzw. 1,2 Liter Kohlenoxyd aufgenommen werden. Die betreffenden Absorptionsgeschwindigkeiten verhalten sich also wie 1:2, und die in Reihe c aufgenommene Sauerstoffmenge könnte das in Reihe 7 absorbierte Kohlenoxyd vollständig oxydieren, ohne daß die Absorptionslösung an Cuprosalz verarmt bzw. metallisches Kupfer sich abscheidet. Bei geeigneter Kombination der Ergebnisse dieser beiden Reihen läßt sich eine glatte Oxydation des Kohlenoxyds erwarten; hierauf wird noch zurückzukommen sein.

4. Aus der Untersuchung der Absorptionslösung läßt sich noch folgendes schließen: Der Sauerstoff wird von Cuprosalz auch in Gegenwart größerer Cuprisalzmengen ohne weiteres aufgenommen. Die Geschwindigkeiten der Sauerstoffabsorption und der Oxydation des Cuprosalzes sind gleich groß. Eine Abscheidung von metallischem Kupfer infolge von Disproportionierung der überschüssigen Cuproverbindung in den Absorptionslösungen trat nicht ein. Die Bildung von Nitrit oder Nitrat durch Oxydation des in den Absorptionslösungen enthaltenen Ammoniaks war in keinem Falle nachweisbar.

Im Hinblick auf praktische Anwendungsmöglichkeiten erschien es notwendig, die Sauerstoffaufnahme aus Luft weiterhin unter bestimmten anderen Bedingungen zu untersuchen. Es war von Interesse, festzustellen, wie bei vermehrter Cuprosalzmenge (Reihe $c_{(1)}$ und $c_{(2)}$) und bei tieferen Temperaturen (Reihe $c_{(3)}$ und $c_{(4)}$) die Sauerstoffaufnahme verlief.

Versuchsreihe $c_{(1)}$: 8 Liter Luft strömten bei 18° C durch eine an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Absorptionslösung (325 cm³), die an Cuprosalz 17,1 g und an Cuprisalz 17,7 g (Cu) enthielt. ($\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$); die angewandte Cuprosalzmenge reichte zur vollständigen Aufnahme des Luftsauerstoffes aus.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Luft mit 1,65 O ₂ + 6,25 N ₂	1,1	17	85,9% N ₂ + 14,1% O ₂ = 7,51 Liter mit 6,45 Liter N ₂ + 1,06 Liter O ₂	0,59 Liter = 35,8% vom Ges.-O ₂ = 0,53 Liter (N)
2.—3.	7,21 Gas mit 1,02 O ₂ + 6,19 N ₂	1,06	17	87,4% N ₂ + 12,6% O ₂ = 7,28 Liter mit 6,36 Liter N ₂ + 0,92 Liter O ₂	0,69 Liter = 41,8% vom Ges.-O ₂ = 0,62 Liter (N)

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
4.—8.	6,98 Gas mit 0,88 O ₂ + 6,10 N ₂	1,05	18	90,6% N ₂ + 9,4% O ₂ = 7,04 Liter mit 6,38 Liter N ₂ + 0,66 Liter O ₂	0,91 Liter = 55% vom Ges.-O ₂ = 0,817 Lit. (N)
9.—15.	6,74 Gas mit 0,635 O ₂ + 6,105 N ₂	1,06	18	94,7% N ₂ + 5,3% O ₂ = 6,645 Liter mit 6,295 Liter N ₂ + 0,35 Liter O ₂	1,195 Liter = 72,5% vom Ges.-O ₂ = 1,075 Lit. (N)
16.—26.	6,345 Gas mit 0,335 O ₂ + 6,01 N ₂	1,04 Lit.	18	99,1% N ₂ + 0,9% O ₂ = 6,266 Liter mit 6,21 Liter N ₂ + 0,056 Liter O ₂	1,474 Liter = 89,5% vom Ges.-O ₂ = 1,325 Lit. (N)

Nach dem 30. Durchgang änderte sich die Zusammensetzung des Restgases nicht mehr (Gasanalyse). In 26 Durchgängen wurden 1,325 Liter O₂ (N) = 89,5% vom Gesamtsauerstoff aufgenommen.

Versuchsreihe c₍₂₎: 8 Liter Luft strömten bei 18° C durch eine an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Absorptionslösung (325 cm³), die an Cuprosalz 31,2 g und an Cuprisalz 2,8 g (Cu)

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Luft mit 1,65 O ₂ + 6,25 N ₂	1,06	17	86,8% N ₂ + 13,2% O ₂ = 7,43 Liter mit 6,45 Liter N ₂ + 0,98 Liter O ₂	0,67 Liter = 40,6% vom Ges.-O ₂ = 0,606 Lit. (N)
2.—3.	7,13 Gas mit 0,94 O ₂ + 6,19 N ₂	1,05	17	88,9% N ₂ + 11,1% O ₂ = 7,16 Liter mit 6,37 Liter N ₂ + 0,79 Liter O ₂	0,82 Liter = 49,7% vom Ges.-O ₂ = 0,742 Lit. (N)
4.—7.	6,86 Gas mit 0,76 O ₂ + 6,1 N ₂	1,02	18	96,2% N ₂ + 3,8% O ₂ = 6,54 Liter mit 6,29 Liter N ₂ + 0,25 Liter O ₂	1,33 Liter = 80,7% vom Ges.-O ₂ = 1,2 Liter (N)
8.—13.	6,24 Gas mit 0,24 O ₂ + 6,0 N ₂	1,0	18	97,9% N ₂ + 2,1% O ₂ = 6,323 Liter mit 6,19 Liter N ₂ + 0,133 Liter O ₂	1,437 Liter = 87,1% vom Ges.-O ₂ = 1,3 Liter (N)
14.—18.	6,02 Gas mit 0,125 O ₂ + 5,895 N ₂	1,01	19	99% N ₂ + 1% O ₂ = 6,152 Liter mit 6,09 Liter N ₂ + 0,062 Liter O ₂	1,5 Liter = 91,0% vom Ges.-O ₂ = 1,36 Liter (N)

enthielt. Diese angegebene Cuprosalzmenge betrug 185% derjenigen, welche zur vollständigen Aufnahme des durchgehenden Luftsauerstoffs notwendig war.

Nach dem 20. Durchgang änderte sich die Zusammensetzung des Restgases nicht mehr (Gasanalyse). In 18 Durchgängen wurden 1,360 Liter $O_2(N) = 91,0\%$ vom Gesamtsauerstoff aufgenommen.

Versuchsreihe $c_{(3)}$: Vorversuche mit ausreichend gekühlten Absorptionslösungen ($+3^\circ C$) ergaben, daß bei den üblichen Gasdurchgängen ohne besondere Sperrwasserkühlung die Temperatur der strömenden Luft um höchstens $1^\circ C$ anstieg.

8 Liter Luft von $+18^\circ C$ strömten durch eine an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Absorptionslösung (325 cm^3), die 17,1 g Cuprosalz und 17,7 g Cuprisalz (Cu) enthielt und auf $+2^\circ C$ gekühlt war. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie sonst. Die Cuprosalzmenge in der Absorptionslösung reichte theoretisch zur vollständigen Aufnahme des durchströmenden Luftsauerstoffs aus. Die in der Lösung vorhandene Cuprisalzmenge war so bemessen, daß die durch die herabgesetzte Temperatur von $+2^\circ C$ begünstigte Disproportionierung des vorhandenen Cuprosalzes in Cuprisalz und metallisches Kupfer zurückgedrängt wurde.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Luft mit 1,65 O_2 + 6,25 N_2	1,05	17	85,6% N_2 + 14,4% O_2 = 7,53 Liter mit 1,08 Liter O_2 + 6,45 Liter N_2	0,57 Liter = 34,5% vom Ges.- O_2 = 0,517 Lit. (N)
2.—3.	7,23 Gas mit 1,04 O_2 + 6,19 N_2	1,03	17	86,9% N_2 + 13,1% O_2 = 7,32 Liter mit 6,36 Liter N_2 + 0,96 Liter O_2	0,659 Liter = 39,4% vom Ges.- O_2 = 0,584 Lit. (N)
4.—8.	7,02 Gas mit 0,92 O_2 + 6,1 N_2	1	18	89,6% N_2 + 10,4% O_2 = 7,01 Liter mit 0,73 Liter O_2 + 6,28 Liter N_2	0,84 Liter = 50,8% vom Ges.- O_2 = 0,754 Lit. (N)
9.—18.	6,7 Gas mit 0,7 O_2 + 6,0 N_2	0,98	18	93,2% N_2 + 6,8% O_2 = 6,63 Liter mit 6,18 Liter N_2 + 0,45 Liter O_2	1,09 Liter = 66,1% vom Ges.- O_2 = 0,984 Lit. (N)
19.—30.	6,33 Gas mit 0,43 O_2 + 5,9 N_2	0,99	18	96,9% N_2 + 3,1% O_2 = 6,285 Liter mit 6,09 Liter N_2 + 0,195 Liter O_2	1,325 Liter = 80,4% vom Ges.- O_2 = 1,195 Lit. (N)

Die Zahl der Durchgänge, nach welchen die Sauerstoffaufnahme vollständig war, konnte nicht endgültig ermittelt werden; sie dürfte etwa 48 betragen. In 30 Durchgängen wurden 1,195 Liter Sauerstoff (N) = 80,4% vom Gesamtsauerstoff aufgenommen.

Versuchsreihe $c_{(4)}$: Dieser Versuch stellt eine Wiederholung der Reihe $c_{(1)}$ dar. Durch fließendes Wasser wurden Absorptionslösung und Sperrwässer auf $+12^{\circ}\text{C}$ gehalten.

8 Liter Luft strömten bei $+12^{\circ}\text{C}$ durch eine Absorptionslösung (325 cm^3), die 17,1 g Cuprosalz und 17,7 g Cuprisalz (Cu) enthielt und an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigt war. Die Cuprosalzmenge reichte zur vollständigen Aufnahme des Luftsauerstoffs aus.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Sauerstoff- menge
1.	7,9 Luft mit 1,65 O_2 + 6,25 N_2	1,06	17	85% N_2 + 15% O_2 = 7,59 Liter mit 6,45 Liter N_2 + 1,14 Liter O_2	0,51 Liter = 30,8% vom Ges.- O_2 = 0,453 Lit. (N)
2.—3.	7,29 Gas mit 1,09 O_2 + 6,2 N_2	1,02	17	87,6% N_2 + 12,4% O_2 = 7,27 Liter mit 6,37 Liter N_2 + 0,9 Liter O_2	0,7 Liter = 42,3% vom Ges.- O_2 = 0,62 Liter (N)
4.—8.	6,97 Gas mit 0,87 O_2 + 6,1 N_2	1,0	18	90,7% N_2 + 9,3% O_2 = 6,92 Liter mit 6,28 Liter N_2 + 0,64 Liter O_2	0,93 Liter = 56,7% vom Ges.- O_2 = 0,824 Lit. (N)
9.—18.	6,62 Gas mit 0,615 O_2 + 6,005 N_2	1,02	18	94,6% N_2 + 5,4% O_2 = 6,54 Liter mit 6,19 Liter N_2 + 0,35 Liter O_2	1,195 Liter = 72,5% vom Ges.- O_2 = 1,06 Liter (N)
19.—30.	6,24 Gas mit 0,34 O_2 + 5,9 N_2	0,99	18	98,2% N_2 + 1,8% O_2 = 6,21 Liter mit 6,1 Liter N_2 + 0,11 Liter O_2	1,43 Liter = 86,8% vom Ges.- O_2 = 1,27 Liter (N)

In 30 Durchgängen wurden 1,27 Liter Sauerstoff (N) = 86,8% vom Gesamtsauerstoff von der Absorptionslösung aufgenommen.

Stellt man die bei den Versuchsreihen c , $c_{(1)}$, $c_{(2)}$, $c_{(3)}$, $c_{(4)}$, d und e aufgenommenen Sauerstoffmengen graphisch dar, so ergibt sich das Bild der Abb. 3. Aus ihm läßt sich folgendes schließen:

1. Der Vergleich von Reihe $c_{(1)}$ mit Reihe d und Reihe $c_{(2)}$ mit Reihe e zeigt den Einfluß der Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch

auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Cuprosalzlösung. Sind Sauerstoffmenge im Gas und Cuprosalzmenge in der

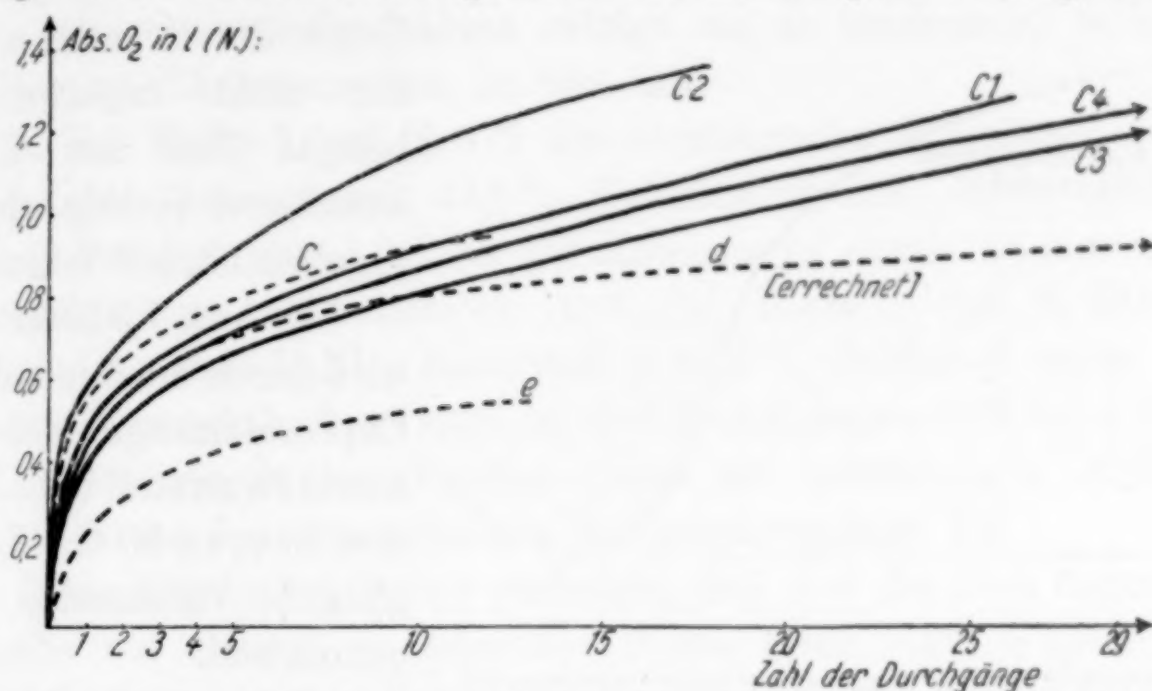


Abb. 3. Zusammenfassende Darstellung der aufgenommenen Sauerstoffmengen

Absorptionslösung äquivalent, so ist die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit um so geringer, je kleiner die Sauerstoffkonzentration im Gas ist. Ein Überschuß an Cuprosalz steigert die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit erheblich.

2. Diese Erkenntnis wird besonders deutlich beim Vergleich der Reihen c, $c_{(1)}$ und $c_{(2)}$, die den Einfluß der wachsenden Cuprosalzmenge auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei gleichen Luftmengen und unter gleichen Versuchsbedingungen veranschaulichen. In Abb. 4 ist auf Grund der Ergebnisse aus den Reihen c, $c_{(1)}$ und $c_{(2)}$ die Zahl der Gasdurchgänge in Beziehung gesetzt zum Luft- bzw. Cuprosalzüberschuß (bezogen auf das äquivalente Verhältnis $1\text{O}_2:4\text{Cu}$). Abb. 4 zeigt, daß die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit um so mehr steigt, je größer der Cuprosalzgehalt bzw. -überschuß wird, und daß ferner ein bestimmter Sauerstoffüberschuß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme mehr beschleunigt als der äquivalente Cuproüberschuß.

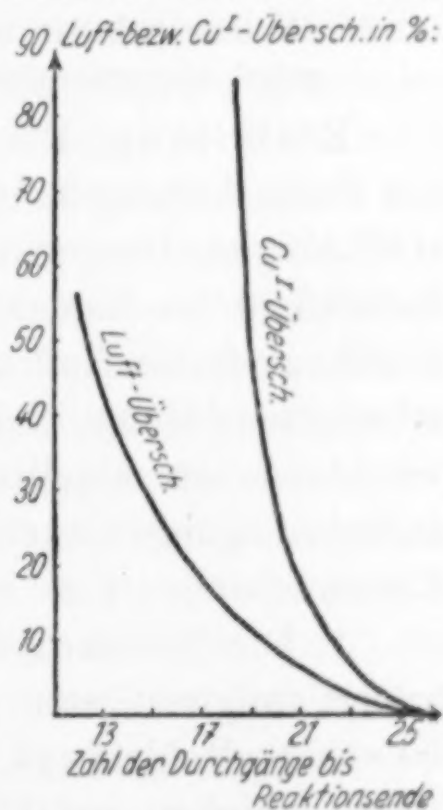


Abb. 4. Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme

3. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Cuprosalz ist aus Abb. 5 ersichtlich. Hier

wird im Vergleich der Reihen $c_{(1)}$, $c_{(3)}$ und $c_{(4)}$ die Zahl der Gasdurchgänge zur jeweiligen Versuchstemperatur in Beziehung gesetzt.

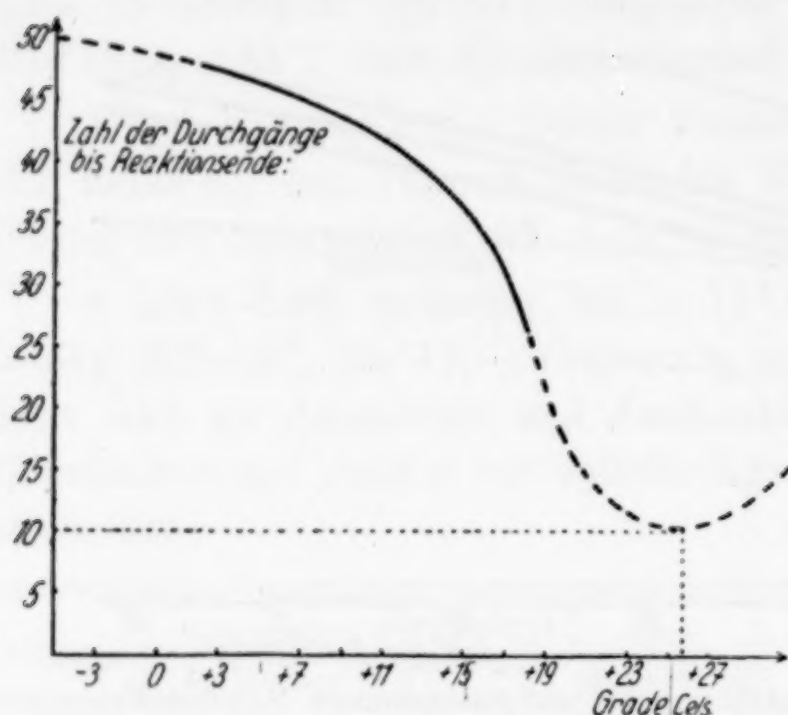


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme

Unter der Annahme, daß der nicht experimentell belegte Teil der Kurve annähernd richtig wiedergegeben ist, gilt folgendes:

a) Aus 7,9 Liter Luft wird durch die äquivalente Cuprosalzmenge der gesamte Sauerstoff bei -5°C erst in etwa 50 Gasdurchgängen vollständig aufgenommen.

b) Bei $+26^{\circ}\text{C}$ erfolgt dieselbe Aufnahme in 10 Gasdurchgängen (optim. Wert).

II. Das Verhalten von Kohlenoxyd-Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen gegen ammoniakalische Lösungen von Cupro- und Cupri-Karbonat

Einleitung: Die folgenden Untersuchungen sollten zur Klärung der Frage beitragen, inwieweit es möglich ist, Kohlenoxyd aus sauerstoffhaltigen Gasgemischen in ammoniakalischer Cuprosalzlösung fortlaufend zu binden und in derselben Lösung mit Sauerstoff zu Karbonat fortlaufend zu oxydieren, ohne die Zusammensetzung der Absorptionslösung bleibend zu verändern, insbesondere ohne Abscheidung von metallischem Kupfer. Für die auszuwählenden Versuchsbedingungen waren folgende Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen¹⁾ zu berücksichtigen:

1. Die Kohlenoxydaufnahme durch äquivalente Cuprosalzmengen erfolgt am günstigsten aus einem Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemisch, das 50–70% Kohlenoxyd enthält. Bei 18°C , 1 Liter/Minute Strömungsgeschwindigkeit und 17 mm Hg Überdruck wird dann ein Drittel der im Gemisch vorhandenen Kohlenoxydmenge in drei Durchgängen aufgenommen. Dieses aufgenommene Kohlenoxyd kann in der Absorptionslösung, ohne daß Abscheidung von metallischem Kupfer eintritt, vollständig zu Kohlendioxyd oxydiert werden, wenn neben dem Cuprosalz in der Lösung noch Cuprisalz im Verhältnis von $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$ vorhanden ist.

¹⁾ Vgl. auch die voranstehende Mitteilung S. 369.

2. Sauerstoff wird aus Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen durch Cuprosalz quantitativ aufgenommen, wenn dieses im Überschuß vorliegt. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt um so langsamer, je kleiner die Sauerstoffkonzentration im Gas ist.

3. Bei Reihe 7 (vgl. S. 379 der vorstehenden Mitteilung) wurden aus 8 Liter Gemisch mit 49,3% Kohlenoxyd und 50,7% Stickstoff in drei Durchgängen 1,2 Liter (N) Kohlenoxyd durch die äquivalente Cuprosalzmenge aufgenommen und bei Reihe d (vgl. S. 388) aus 8 Liter Gas mit 13,2% Sauerstoff + 86,8% Stickstoff unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in drei Durchgängen 0,62 Liter Sauerstoff (N). Diese Sauerstoffmenge reicht zur vollständigen Oxydation der bei Reihe d aufgenommenen Kohlenoxydmenge hin.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß sich die oben formulierte Aufgabe am ehesten in folgender Weise lösen läßt: 8 Liter eines Gemisches aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Luft werden bei 18°C, 17 mm Hg Überdruck und 1 Liter/Minute Strömungsgeschwindigkeit durch eine an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Absorptionslösung (330 cm³; Schichthöhe 11,5 cm) geschickt, die an Cuprosalz 11,5 g und an Cuprisalz 25,0 g (Cu) enthält (Verhältnis $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{++} = 1 : 2,18$). Von diesem Versuch sind folgende Ergebnisse zu erwarten: Die Absorptionslösung müßte zunächst in drei Durchgängen 33% = 1,2 Liter (N) Kohlenoxyd aufnehmen, so daß noch 67% Cupro-Kupfer = 7,7 g Cu nicht mit Kohlenoxyd beladen blieben. Diese könnten dann vom Sauerstoff des Gemisches 0,68 Liter (N) aufnehmen, wozu etwa sechs Durchgänge notwendig wären. Die so aufgenommene Sauerstoffmenge reicht zur Oxydation des absorbierten Kohlenoxyds aus, so daß die Absorptionslösung entsprechend den früheren Versuchsergebnissen nach etwa 20 Tagen wieder die gleiche Zusammensetzung wie vor dem Versuch haben müßte. Die zugesetzte, große Cuprisalzmenge (25,0 g Cu) hat lediglich zu verhindern, daß das Cuprosalz in der Absorptionslösung während der Kohlenoxydoxydation disproportioniert und metallisches Kupfer ausscheidet. Diese angekündigten Versuchsergebnisse sind aber bezüglich des quantitativen Verlaufs nicht genau nach der Voraussage zu erwarten, da die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenoxyd und Sauerstoff, die beide mit Cuprosalz reagieren, grundsätzlich neue Verhältnisse schafft:

a) Der Sauerstoff kann bei seiner Aufnahme durch Cuprosalz das an dieses angelagerte Kohlenoxyd teilweise wieder verdrängen.

b) Kohlenoxyd und Sauerstoff werden durch Cuprosalz aktiviert¹⁾ und können daher schneller Kohlensäure bilden als Kohlenoxyd, das durch Cuprisalz oxydiert wird. Zur Untersuchung dieser Umstände sollten folgende Vorversuche dienen:

Vorversuch Ia: 7,9 Liter Gas mit 50⁰/₀ Kohlenoxyd und 50⁰/₀ Stickstoff wurden bei 18⁰ C, 17 mm Hg Überdruck und 1 Liter/Minute Strömungsgeschwindigkeit bis zur Gleichgewichtsbildung durch eine mit Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Absorptionslösung (330 cm³) geschickt, die an Cuprosalz 11,5 g und an Cuprisalz 25,0 g (Cu) enthielt.

Vorversuch Ib: Anschließend an den Vorversuch Ia sollte durch dessen unveränderte, jetzt kohlenoxydhaltige Absorptionslösung ein Gasgemisch, das die gleiche Kohlenoxydmenge wie das vom Vorversuch Ia verbliebene Restgas, und eine der Stickstoffmenge dieses Restgases entsprechende Menge Luft enthielt, so lange geschickt werden, bis der aus diesem Gasgemisch aufgenommene Sauerstoff zur vollständigen Oxydation des in der Lösung befindlichen Kohlenoxyds hinreichte. Durch diese beiden Vorversuche sollte geprüft werden, ob sich — zunächst noch nacheinander — die Aufnahme von Kohlenoxyd und Sauerstoff (bzw. Bildung von Cuprisalz) in der Weise erreichen läßt, daß beide in der ruhenden Lösung möglichst quantitativ zu Kohlendioxyd weiter reagieren können.

Ausführung der Vorversuche. Ia: 7,9 Liter Gas mit 50,4⁰/₀ Kohlenoxyd + 49,6⁰/₀ Stickstoff strömten bei 18⁰ C unter den an-

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- überdruck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Kohlenoxyd- menge
1.	7,9 Gas mit 3,98 CO + 3,92 N ₂	1,1	17	62,7 ⁰ / ₀ N ₂ + 37,3 ⁰ / ₀ CO = 6,57 Liter mit 4,12 Liter N ₂ + 2,45 Liter CO	1,53 Liter = 38,4 ⁰ / ₀ vom Ges.-CO = 1,39 Liter (N)
2.	6,27 Gas mit 2,34 CO + 3,93 N ₂	1,05	17	62,0 ⁰ / ₀ N ₂ + 38,0 ⁰ / ₀ CO = 6,53 Liter mit 4,05 Liter N ₂ + 2,48 Liter CO	1,39 Liter = 34,9 ⁰ / ₀ vom Ges.-CO = 1,265 Liter (N)
3.	6,23 Gas mit 2,37 CO + 3,86 N ₂	1,05	17	62,4 ⁰ / ₀ N ₂ + 37,6 ⁰ / ₀ CO = 6,38 Liter mit 3,98 Liter N ₂ + 2,40 Liter CO	1,36 Liter = 34,2 ⁰ / ₀ vom Ges.-Co = 1,235 Liter (N)

¹⁾ H. WIELAND, Ann. Physik. 434 (1923), 185.

gegebenen Bedingungen durch die oben beschriebene Absorptionslösung (330 cm³). Die in ihr enthaltene Cuprosalzmenge (11,5 g Cu) betrug 112% derjenigen, die zur vollständigen Aufnahme der durchgehenden Kohlenoxydmenge notwendig war.

Nach drei Durchgängen änderte sich bei einem Abstand von 10 Minuten die Zusammensetzung des Gemischrestes nicht mehr. Bei der Gleichgewichtsbildung waren 1,235 Liter Kohlenoxyd aufgenommen und somit 3,88 g (Cu) Cuprosalz mit Kohlenoxyd belegt worden. Verfügbar waren noch $11,5 - 3,88 = 7,62$ g (Cu) Cuprosalz die 0,67 Liter Sauerstoff absorbieren konnten; hiervon genügten 0,618 Liter Sauerstoff zur vollständigen Oxydation des aufgenommenen Kohlenoxyds.

Ib: 6,1 Liter Gas mit 37,6% Kohlenoxyd und 62,4% Luft (49,4% Stickstoff und 13,0% Sauerstoff) wurden durch die kohlenoxydhaltige Absorptionslösung des Vorversuchs Ia unter gleichen Bedingungen geschickt. Diese Lösung enthielt an freiem Cuprosalz noch $7,62$ g Cu = 93,5% derjenigen Menge, die zur vollständigen Aufnahme des durchgehenden Sauerstoffs notwendig war.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- über- druck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Gasmengen
1.	6,1 Gas mit 2,29 CO + 3,02 N ₂ + 0,79 O ₂	1,03	17	12,0% O ₂ + 50,4% N ₂ + 37,6% CO = 6,18 Liter mit 3,12 Liter N ₂ + 2,32 Liter CO + 0,74 Liter O ₂	1,33 Liter CO = 1,2 Liter (N) = 33,4% v. Ges.-CO + 0,05 Liter O ₂ = 0,045 Liter (N) = 6,3% v. Ges.-O ₂
2.—3.	5,88 Gas mit 2,21 CO + 2,965 N ₂ + 0,705 O ₂	1,01	18	9,7% O ₂ + 50,4% N ₂ + 39,9% CO = 6,09 Liter mit 3,07 Liter N ₂ + 2,43 Liter CO + 0,59 Liter O ₂	1,11 Liter CO = 1,01 Liter (N) = 27,9% v. Ges.-CO + 0,165 Liter O ₂ = 0,15 Liter (N) = 20,9% v. Ges.-O ₂
4.—6.	5,79 Gas mit 2,31 CO + 2,92 N ₂ + 0,56 O ₂	1,0	18	6,6% O ₂ + 50,3% N ₂ + 43,1% CO = 6,0 Liter mit 3,02 Liter N ₂ + 2,584 Liter CO + 0,396 Liter O ₂	0,836 Liter CO = 0,76 Liter (N) = 21% v. Ges.-CO + 0,329 Liter O ₂ = 0,299 Liter (N) = 41,7% v. Ges.-O ₂
7.	5,7 Gas mit 2,454 CO + 2,87 N ₂ + 0,376 O ₂	1,0	18	5,7% O ₂ + 50,8% N ₂ + 43,5% CO = 5,843 Liter mit 2,97 Liter N ₂ + 2,54 Liter CO + 0,333 Liter O ₂	0,75 Liter CO = 0,683 Liter (N) = 18,8% v. Ges.-CO + 0,372 Liter O ₂ = 0,338 Liter (N) = 47% v. Ges.-O ₂

Bei 30 Minuten Abstand zwischen zwei Durchgängen hatte die Absorptionslösung im Vorversuch Ib nach sieben Durchgängen 0,683 Liter Kohlenoxyd und 0,338 Liter Sauerstoff aufgenommen. Die aufgenommene Sauerstoffmenge betrug damit 99% derjenigen, die zur vollständigen Oxydation der absorbierten Kohlenoxydmenge notwendig war. Die Absorptionslösung veränderte sich nach 12 Tagen nicht mehr. Nach der Gasanalyse nahm sie beim Vorversuch Ib 0,338 Liter Sauerstoff auf, die 3,84 g Cupro-Kupfer zu Cupri-Kupfer oxydieren können; nach dem Ergebnis der Titration wurden 3,95 g Cupro-Kupfer zu Cupri-Kupfer oxydiert. An Kohlenoxyd nahm die Lösung beim Vorversuch Ib 0,683 Liter auf, die 3,88 g Cuprikupfer zu Cupro-Kupfer reduzieren können; nach dem Ergebnis der Titration wurden 4,05 g Cupri-Kupfer zu Cupro-Kupfer reduziert¹⁾.

Die Ergebnisse der Vorversuche Ia und Ib wurden kombiniert und darauf die Hauptreihe I folgendermaßen angelegt:

Hauptreihe I: 8 Liter Gemisch bestehend aus 1 Teil Kohlenoxyd + 1 Teil Luft (48,5% CO + 41,0% N₂ + 10,5% O₂), strömten (bei 18° C und 17 mm Hg Überdruck) mit 1,05 Liter/Minute Strömungsgeschwindigkeit durch eine Absorptionslösung (330 cm³; Schichthöhe 11,5 cm), die an Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigt war und an Cuprosalz 11,52 g (Cu) sowie an Cuprisalz 25,0 g (Cu) enthielt; das Verhältnis Cu⁺:Cu²⁺ war = 1:2,17. Die Cuprosalzmenge

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- über- druck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Gasmengen
1.	7,9 Gas mit 3,83 CO + 3,24 N ₂ + 0,83 O ₂	1,05	17	11,4% O ₂ + 52,0% N ₂ + 36,6% CO = 6,61 Liter mit 3,44 Liter N ₂ + 2,42 Liter CO + 0,75 Liter O ₂	1,41 Liter CO = 1,315 Liter (N) = 36,8% v. Ges.-CO + 0,08 Liter O ₂ = 0,075 Liter (N) = 9,65% v. Ges.-O ₂
2.—3.	6,31 Gas mit 2,31 CO + 3,28 N ₂ + 0,72 O ₂	1,05	17	8,7% O ₂ + 52,3% N ₂ + 39% CO = 6,46 Liter mit 3,38 Liter N ₂ + 2,52 Liter CO + 0,56 Liter O ₂	1,2 Liter CO = 1,12 Liter (N) = 31,3% v. Ges.-CO + 0,24 Liter O ₂ = 0,223 Liter (N) = 29% v. Ges.-O ₂
4.—6.	6,16 Gas mit 2,4 CO + 3,21 N ₂ + 0,54 O ₂	1,03	18	5,4% O ₂ + 52,3% N ₂ + 42,3% CO = 6,34 Liter mit 3,32 Liter N ₂ + 2,68 Liter CO + 0,34 Liter O ₂	0,92 Liter CO = 0,857 Liter (N) = 24% v. Ges.-CO + 0,44 Liter O ₂ = 0,41 Liter (N) = 53% v. Ges.-O ₂

¹⁾ Graphische Darstellung vgl. Abb. 6 auf S. 401.

in der Lösung betrug 114% derjenigen, die zur vollständigen Aufnahme des strömenden Kohlenoxyds bzw. 131% derjenigen, die zur Aufnahme des durchströmenden Sauerstoffs notwendig war. Diese Cuprosalzmenge hätte zusammen höchstens je 60% Kohlenoxyd und Sauerstoff binden können.

Aus dem Gemisch wurden in sechs Durchgängen 0,857 Liter Kohlenoxyd und 0,41 Liter Sauerstoff aufgenommen. Die aufgenommene Sauerstoffmenge betrug nach sechs Durchgängen (mit je 30 Minuten Abstand) 96% derjenigen, die zur vollständigen Oxy-

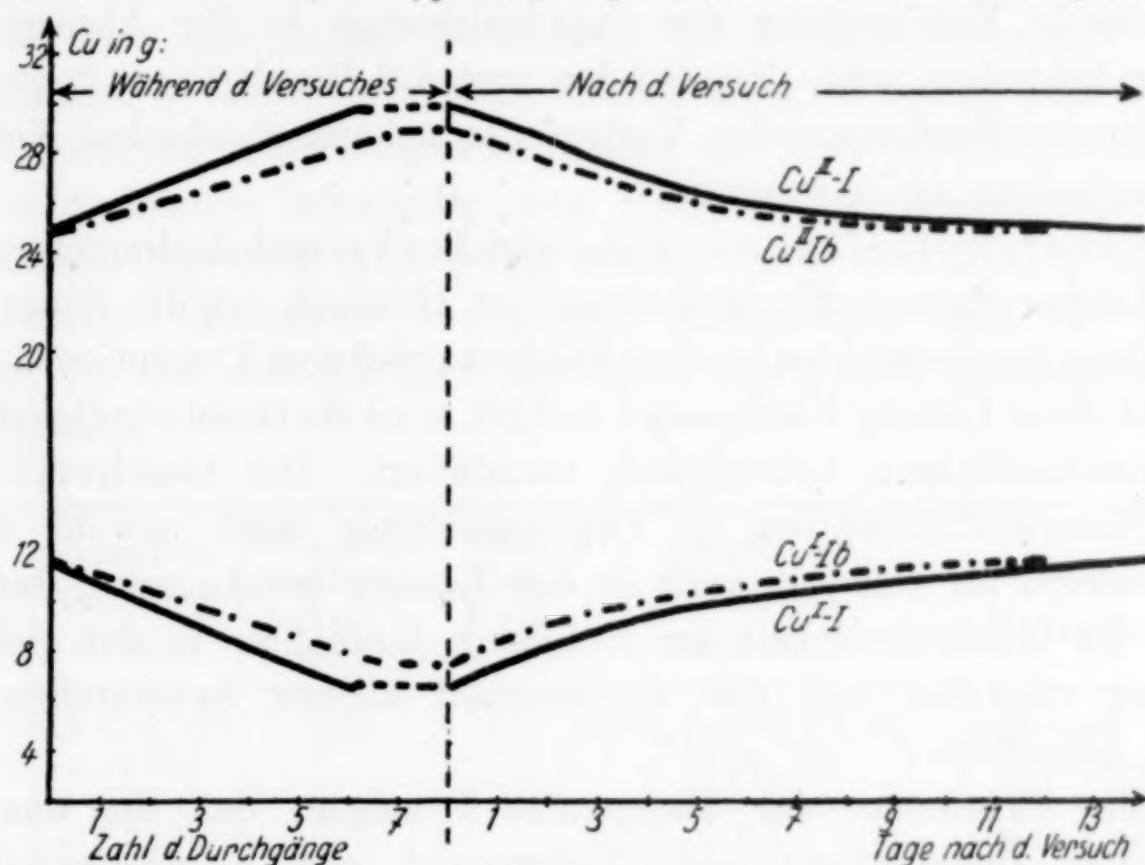


Abb. 6. Veränderung der Absorptionslösung von Hauptreihe I und Reihe Ib

dation des absorbierten Kohlenoxyds notwendig war. Die Absorptionslösung änderte sich nach 14 Tagen nicht mehr. Sie enthielt schließlich an Cuprisalz 24,9 g (Cu) und an Cuprosalz 11,6 g (Cu). Die Veränderungen von Cuprosalz und Cuprisalz in der Lösung während der Durchgänge wurden berechnet auf Grund der gasanalytisch bestimmten Sauerstoffmengen, welche die Lösung aufnahm. Abb. 6 gibt die Veränderungen der Absorptionslösung wieder.

Kohlenoxydaufnahme: Im Vorversuch Ib war ein Gemisch aus 1 Teil Kohlenoxyd mit 2 Teilen Luft durch eine schon kohlenoxydhaltige Lösung geschickt worden, in der sich vorher (in Vorversuch Ia) unter den dort angegebenen Bedingungen das Kohlenoxydgleichgewicht mit 33% in der Lösung absorbiertem Kohlenoxyd eingestellt hatte. Darauf erfolgte eine laufende Änderung des Kohlenoxydgehalts der Lösung, nämlich wachsende Kohlenoxydabgabe in

das Restgas infolge Oxydation von Cuprosalz, die durch Absorption von Sauerstoff verursacht wurde. Aus dem Vergleich der Hauptreihe I mit dem Vorversuch Ia ergibt sich, daß die Kohlenoxydaufnahme aus Kohlenoxyd–Luftgemischen wenigstens in den ersten drei Durchgängen derjenigen aus Kohlenoxyd–Stickstoffgemischen mit gleicher Kohlenoxydkonzentration ähnlich ist (Aufnahme von rund 32% des Gesamtkohlenoxyds beim 3. Durchgang). Jedoch bleibt die Bildung eines Kohlenoxydgleichgewichts aus, weil sie durch die gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff und die damit eintretende Verringerung der Cuprosalzmeng in der Absorptionslösung behindert wird. Nur bei den ersten 3 Durchgängen beeinflußt die Sauerstoffaufnahme den Verlauf der nebenherlaufenden Kohlenoxydaufnahme nicht wesentlich.

Sauerstoffaufnahme: Unter gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Sauerstoffkonzentration im Gemisch ist die Sauerstoffaufnahme am günstigsten in einer Kohlenoxyd-freien Absorptionslösung. Sobald diese Lösung Kohlenoxyd enthält, wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme beträchtlich vermindert. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption in Cuprosalzlösung wird sowohl durch Kohlenoxyd im Gas wie auch in der Lösung herabgesetzt, dagegen wird die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme in der gleichen Lösung zunächst von der Anwesenheit kleiner Sauerstoffmengen nicht beeinflußt.

Die Ergebnisse der Hauptreihe I zeigen, daß die ununterbrochene Überführung von Kohlenoxyd aus Kohlenoxyd–Luftgemischen (1 : 1) in Kohlendioxyd bzw. Ammonkarbonat durch ammoniakalische Kupfersalzlösung, die Cupro- und Cuprisalz in bestimmten Mengen enthält, möglich ist, ohne daß die Absorptionslösung sich für dauernd ändert oder metallisches Kupfer abscheidet.

Absorptionslösung der Hauptreihen II und III: Auf Grund der Ergebnisse der Hauptreihe I erschien es aussichtsvoll, den Kohlenoxydumsatz, d. h. die Ammonkarbonatbildung durch Erhöhung der Cuprosalz-Konzentration in der Absorptionslösung zu vergrößern; zur Prüfung dieser Frage dienten die Hauptreihen II und III. Für beide Reihen war eine Absorptionslösung erforderlich, welche eine größtmögliche Cuprosalzmeng neben so viel Cuprisalz enthielt, daß die Disproportionierung der Cuproverbindung verhindert wurde. Die bei 18° C im Gleichgewicht befindliche Ausgangslösung enthielt 24 g Cu als Cuprisalz und 75 g Cu als Cuprosalz im Liter gelöst. Vorher war festgestellt worden, daß eine an Ammoniak und Ammonkarbonat

K. Les

gesät
salz
angev
undström
42,0°

Absor

Oxyd

reich

Kohl

j enig

Kohl

entha

vollst

Meng

wend

Durch
gang

1.

2.—

2 Du

aufg

4. D

oxyd

Abso

Abb.

Kohl

Kohl

gesättigte Lösung bei $+18^{\circ}\text{C}$ bis zu 216 g Cu in Form von Cuprisalz im Liter aufnehmen kann. Die in den Hauptreihen II und III angewendete Absorptionslösung enthielt 19,6 g Kupfer als Cuprosalz und 20,0 g Cu als Cuprisalz in je 330 cm^3 gelöst.

Hauptreihe II: Durch die beschriebene Absorptionslösung strömten bei $+18^{\circ}\text{C}$ 8 Liter Gemisch mit 47,1% Kohlenoxyd, 42,0% Stickstoff und 10,9% Sauerstoff so lange, bis die von der Absorptionslösung aufgenommene Sauerstoffmenge zur vollständigen Oxydation der in der Lösung absorbierten Kohlenoxydmenge hinreichte. Das Gasgemisch hatte etwa die Zusammensetzung: 1 Teil Kohlenoxyd + 1 Teil Luft. Sein Sauerstoffgehalt betrug 46,2% desjenigen, der zur vollständigen Oxydation der im Gemisch vorhandenen Kohlenoxydmenge notwendig war. Das in der Absorptionslösung enthaltene Cuprosalz (19,6 g Cu) betrug 202% der Menge, die zur vollständigen Aufnahme des ganzen Kohlenoxyds und 220% der Menge, die zur vollständigen Aufnahme des ganzen Sauerstoffs notwendig war.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit in Liter/Min.	Gas- über- druck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Gasmengen
1.	7,9 Gas mit 3,72 CO + 0,86 O ₂ + 3,32 N ₂	1,02	17	10,5% O ₂ + 50,9% N ₂ + 38,6% CO = 6,92 Liter mit 2,67 Liter CO + 3,52 Liter N ₂ + 0,73 Liter O ₂	1,05 Liter CO = 0,96 Liter (N) = 28,2% v. Ges.-CO + 0,13 Liter O ₂ = 0,119 Liter (N) = 15,1% v. Ges.-O ₂
2.—4.	6,62 Gas mit 2,56 CO + 0,7 O ₂ + 3,36 N ₂	1,04	17	6,1% O ₂ + 51,9% N ₂ + 41,9% CO = 6,66 Liter mit 3,46 Liter N ₂ + 2,79 Liter CO + 0,41 Liter O ₂	0,82 Liter CO = 0,75 Liter (N) = 22% v. Ges.-CO + 0,42 Liter O ₂ = 0,384 Liter (N) = 48,9% v. Ges.-O ₂

In 4 Durchgängen wurden bei 30 Minuten Abstand zwischen 2 Durchgängen 0,384 Liter Sauerstoff und 0,75 Liter Kohlenoxyd aufgenommen. Die aufgenommene Sauerstoffmenge reichte nach dem 4. Durchgang zur vollständigen Oxydation der absorbierten Kohlenoxydmenge aus. Die anschließend durchgeführte Maßanalyse der Absorptionslösung bestätigte die gasanalytischen Ergebnisse, die in Abb. 7 dargestellt sind. Die Ausbeute an Karbonat aus oxydiertem Kohlenoxyd betrug bei der Hauptreihe II 22% der durchgeströmten Kohlenoxydmenge; im Vergleich zur Hauptreihe I stieg sie trotz der

vorgenommenen Erhöhung der Cuprosalz-Konzentration nicht weiter an. Dagegen wurde die Versuchszeit um 33% gegenüber der Hauptreihe I vermindert.

Hauptreihe III: Durch die angegebene Absorptionslösung¹⁾ strömte bei + 18° C ein Gemisch mit 29,6% Kohlenoxyd, 14,6% Sauerstoff und 55,8% Stickstoff so lange, bis die von der Absorptionslösung aufgenommene Sauerstoffmenge zur vollständigen Oxydation des gleichzeitig in der Lösung absorbierten Kohlenoxyds hinreichte. Das Gemisch hatte etwa die Zusammensetzung: 1 Teil Kohlenoxyd + 2 Teile Luft. Sein Sauerstoffgehalt stellte 98,5% der Menge dar, die zur vollständigen Oxydation des im Gas befindlichen Kohlenoxyds notwendig war. Die in der Absorptionslösung vorhandene Cuprosalzmenge (entsprechend 19,6 g Cu) betrug 433% der Menge, die zur Aufnahme des strömenden Kohlenoxyds, und 250% der Menge, die zur Aufnahme des strömenden Sauerstoffs notwendig war.

Durchgang	Gemisch- änderung in Liter	Strömungs- geschwin- digkeit Liter/Min.	Gas- über- druck in mm	Nicht- absorbiertes Gemisch	Absorbierte Gasmengen
1.	5,9 Gas mit 1,75 CO + 0,86 O ₂ + 3,29 N ₂	1,05	17	13,2% O ₂ + 65,2% N ₂ + 21,6% CO = 5,36 Liter mit 3,49 Liter N ₂ + 1,16 Liter CO + 0,71 Liter O ₂	0,59 Liter CO = 0,537 Liter (N) = 33,7% v. Ges.-CO + 0,15 Liter O ₂ = 0,136 Liter (N) = 17,4% v. Ges.-O ₂
2. (30 Min. nach 1.)	5,06 Gas mit 1,09 CO + 0,67 O ₂ + 3,3 N ₂	1,02	17	11% O ₂ + 67,4% N ₂ + 21,6% CO = 5,09 Liter mit 3,43 Liter N ₂ + 1,1 Liter CO + 0,56 Liter O ₂	0,57 Liter CO = 0,518 Liter (N) = 32,5% v. Ges.-CO + 0,26 Liter O ₂ = 0,236 Liter (N) = 30,2% v. Ges.-O ₂

In der Hauptreihe III wurden in zwei Durchgängen 0,518 Liter Kohlenoxyd und 0,236 Liter Sauerstoff aufgenommen; die aufgenommene Sauerstoffmenge reichte zur Oxydation der absorbierten Kohlenoxydmenge annähernd aus. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt.

Die Ausbeute an Karbonat aus oxydiertem Kohlenoxyd betrug bei der Hauptreihe III 32,5% der strömenden Kohlenoxydmenge. Demnach war im Vergleich zur Hauptreihe II die Ausbeute an oxydiertem Kohlenoxyd um etwa die Hälfte größer; die Versuchszeit,

¹⁾ Wie bei Hauptreihe II.

in der diese Ausbeute erzielt wurde, war nur halb so groß wie bei Hauptreihe II. Das hatte seinen wesentlichen Grund darin, daß bei Hauptreihe II ein Überschuß von 102% und bei Hauptreihe III von 333% an Cuprosalz vorlagen.

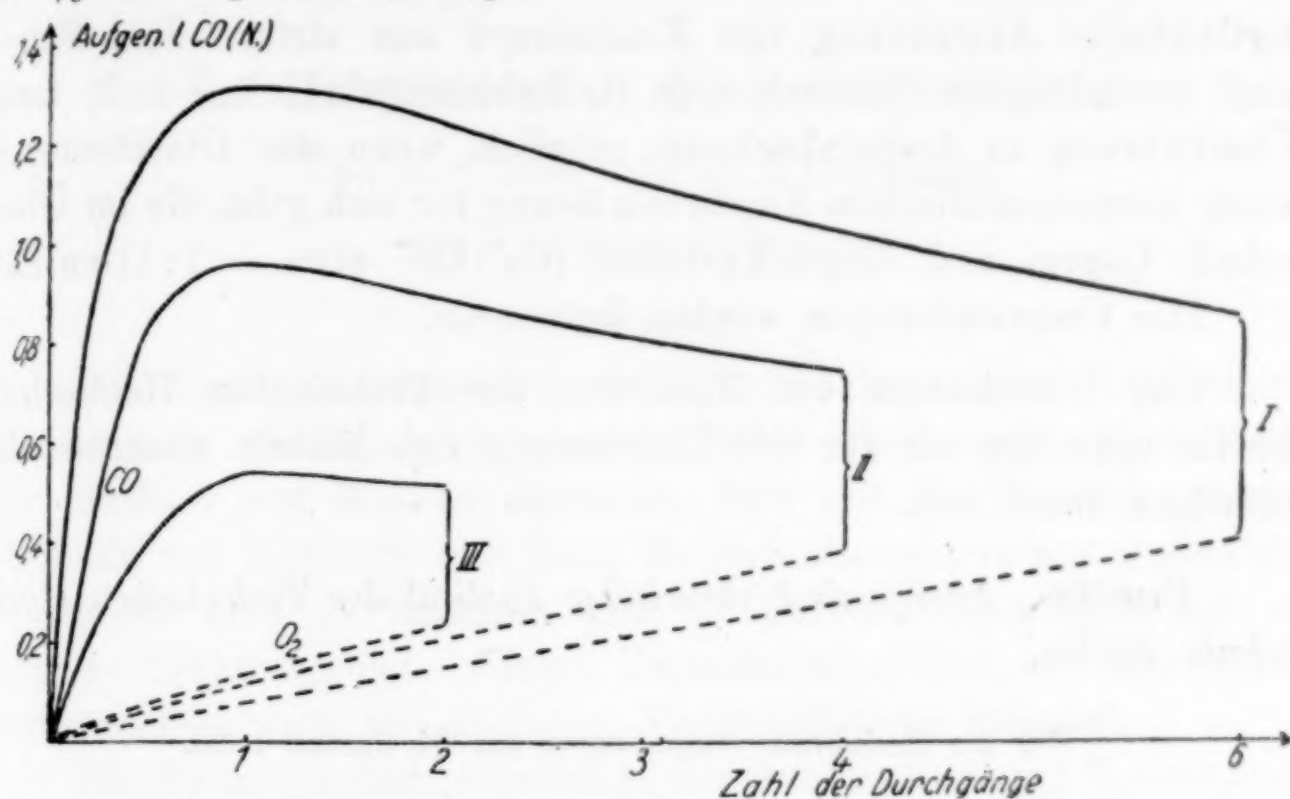


Abb. 7. Aufnahme von Kohlenoxyd und Sauerstoff in den Hauptreihen I, II und III

Apparatur und Versuchshandhabung

sind in der vorangehenden Mitteilung beschrieben.

Zusammenfassung

Die Aufnahme von Sauerstoff aus strömenden Sauerstoff-Stickstoff- und Kohlenoxyd-Luftgemischen in ammoniakalischen Lösungen von Cupro-Cupri-Karbonat geht bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig schnell vor sich, bis der ganze Sauerstoff aufgenommen bzw. alles verfügbare Cuprosalz oxydiert ist. Die Geschwindigkeiten dieser Sauerstoffaufnahme und der damit verbundenen Oxydation des Cuprosalzes, die einander gleich sind, werden um so geringer, je kleiner die Sauerstoffkonzentration im Gemisch ist und je mehr die Mengen der beiden reagierenden Stoffe sich dem Verhältnis ihrer Äquivalente nähern: $\frac{1}{2} \text{O} : 4 \text{Cu} = 1 : 1$.

Die Aufnahme von Kohlenoxyd aus strömenden Kohlenoxyd-Luftgemischen in ammoniakalischen Cupro-Cupri-Karbonatlösungen verläuft ähnlich wie bei Kohlenoxyd-Stickstoffgemischen (vgl. vorstehende Mitteilung). Ein Kohlenoxydgleichgewicht zwischen Gas und Lösung kann sich nicht bilden, da das zunächst am Cuprosalz

angelagerte Kohlenoxyd vom Sauerstoff, der mit ihm zusammen in die Absorptionslösung eintritt, teilweise verdrängt oder vom Cuprisalz zu Kohlenoxyd oxydiert wird (Bildung von Ammonkarbonat).

Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse erscheint die fortlaufende Abtrennung von Kohlenoxyd aus strömenden, Sauerstoff enthaltenden Gemischen (z. B. Kohlenoxyd:Luft = 1:2) unter Überführung in Ammonkarbonat möglich, wenn die Umsetzung in einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung vor sich geht, die im Überschuß Cupro- und Cupri-Karbonat ($\text{Cu}^+:\text{Cu}^{++}$ etwa = 1:1) enthält.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin sprechen wir für die Überlassung von Mitteln unseren aufrichtigen Dank aus.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1938.

Zur Lichtabsorption der Kobaltkomplexe

Von A. v. KISS und D. v. CZEGLÉDY

Mit 6 Abbildungen im Text

Einleitung

Die Lichtabsorption der wäßrigen Lösungen der Kobaltkomplexe wurde wiederholt gemessen¹⁾. Dabei wurde teils nur die Lage der Maxima und Minima bestimmt, teils mit der weniger genauen Methode von HARTLEY und BALY die Extinktionskurve nur angenähert angegeben oder es beziehen sich die genauen Messungen auf ein engeres Spektralgebiet. Einige Versuchsdaten sind, wie sich später herausstellen wird, mit gröberen Versuchsfehlern behaftet.

Die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution können aber erst aufgeklärt werden, wenn die Extinktionskurven der betreffenden Kobaltkomplexe zwischen 200 und 700 m μ genau bekannt sind. Diesen Anforderungen entsprechen aber nur einige Arbeiten der früheren Forscher²⁾.

Experimentelle Einrichtung

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Lösungen von Kobaltkomplexen zwischen 450 und 700 m μ wurde ein Spektral-

¹⁾ R. LUTHER u. A. NIKOLOPULOS, Z. physik. Chem. Abt. A **82** (1913), 361; J. SHIBATA, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **37** (2915), 1; J. VRANEK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23** (1917), 336; J. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **19** (1920) 198; J. KRANIG, Ann. Chim. **11** (1929), 43; R. SAMUEL u. seine Mitarbeiter, Z. Physik **70** (1931), 43; Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 431; Trans. Faraday Soc. **31** (1935), 423; J. R. COLMAR u. F. W. SCHWARTZ, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 3204; W. KUHN u. K. BEIN, Z. physik. Chem. Abt. B **24** (1934), 360; M. MEAD, Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 1057; R. TSUHIDA, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936), 732; R. TSUHIDA u. S. KASIMOTO, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936), 785.

²⁾ Die Versuche hat D. v. CZEGLÉDY in seiner Doktorarbeit auf Veranlassung von KISS ausgeführt und in ungarischer Sprache einen Teil seiner Arbeit bereits publiziert. D. v. CZEGLÉDY, Acta chem., mineral. physic. Univ. Szeged **6** (1937), 121. Die Untersuchungen wurden später fortgesetzt und in verschiedenen Richtungen ergänzt.

photometer von KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM mit großem Beleuchtungsapparat der Firma Schmidt und Haensch in Berlin benutzt¹⁾. Zwischen 450 und 195 $\mu\mu$ wurden die Extinktionskurven der Lösungen mit einem Spektrographen für Chemiker der Firma Zeiss in Jena aufgenommen. Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten²⁾.

Nach den Literaturangaben³⁾ wurden die folgenden Kobaltkomplexe hergestellt: $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{SCN}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{OH}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{S}_2\text{O}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{SO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_3(\text{NO}_2)_3]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Rohprodukte wurden mehrere Male umkristallisiert und analysiert. Die Extinktionen der zu verschiedenen Zeiten bereiteten Präparate stimmten innerhalb 2—5% miteinander überein.

Die Lösungen wurden immer frisch bereit. Nach dem Auflösen des Komplexes wurde die Lösung sehr sorgfältig filtriert und mit dem Photometer von KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM ausgemessen. Bei zersetzlichen Verbindungen wurden während der Aufnahmen mehrere Male frische Lösungen bereit und die zwei letzten Aufnahmen mit frischer Lösung wiederholt. Verändern sich die Lösungen während der Arbeit, so können die mit verschiedenen alten Lösungen gemachten Aufnahmen nicht die gleiche Extinktion geben. Diese Kontrolle haben wir bei jedem Komplex durchgeführt. Zur Bereitung der Lösungen wurde (aus einem Jenaer Glasgefäß) nochmals überdestilliertes Wasser benützt.

Die Änderung der Kobaltkomplexe in wäßrigen Lösungen

Wie bekannt verändern sich die Kobaltkomplexe in wäßrigen Lösungen. Die wichtigsten dieser Umwandlungen sind die Aquotisierung der Azidoverbindungen, die Bildung von Hydroxokomplexen

¹⁾ Die Beschreibung und Handhabung des Apparates vgl. F.F. MARTENS u. E. GRÜNBAUM, Ann. Phys. 12 (1903) 984; F. GRÜNBAUM, Ann. Phys. 12 (1903) 1004.

²⁾ Á. v. KISS u. M. GERENDÁS, Acta chem., mineral. phys. Univ. Szeged 4 (1934—1935), 272; 5 (1936—1937), 153.

³⁾ GMELIN-KRAUT, Handb. anorg. Chem., 8. Aufl., Verlag Chemie Berlin (1930), System Nr. 58.

in schwach alkalischer Lösung und die vollständige Zersetzung der Komplexe unter Niederschlagsbildung.

Die Stabilität der einzelnen Azidokomplexe ist sehr verschieden. Die Monazidoverbindungen sind haltbarer als die Diazidokomplexe. Auch die Monazidoverbindungen zeigen je nach dem Anion Unterschiede in der Aquotisierungsgeschwindigkeit. So aquotisiert sich das $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}$ -Ion langsamer als das $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_3$ -Ion. In schwach saurer Lösung geht die Aquotisierung viel langsamer vor sich¹⁾. In schwach saurer Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen den Monazido- und Aquoionen²⁾. Sonst sollte die Aquotisierung eine einseitige Reaktion sein.

In alkalischer Lösung sind die Azidoverbindungen weniger stabil als in neutraler oder saurer Lösung. In alkalischer Lösung geht die Bildung der Hydroxoverbindungen neben der Aquotisierung vor sich.

Die $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ - und $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}$ -Ionen sind sehr stabil. Bei den $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionen macht sich eine langsame Zersetzung unter Niederschlagsbildung bemerkbar. Die Stabilität der Komplexionen nimmt stark ab, wenn das Ammoniak durch Wassermoleküle ersetzt wird.

Beim Aquotisieren der Diazidoverbindungen können mehr oder weniger stabile intermediäre Verbindungen entstehen. So bildet sich bei der Aquotisierung des $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cl}_2$ -Ions zuerst die Verbindung $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{H}_2\text{OCl}$. Diese wandelt sich dann langsamer in das $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ion um. In verdünnter salzsaurer Lösung sollte das Zwischenprodukt ziemlich stabil sein. In der Lösung der Tri- und Tetraquoionen können stereoisomere Modifikationen miteinander im Gleichgewichte sein³⁾.

Alle diese Vorgänge verändern die Extinktion der Lösungen von Kobaltkomplexen. Das wurde von einigen Forschern bei der Aufnahme der Extinktionskurven nicht genugsam beachtet, daher sind ihre Daten mit Fehlern behaftet. Um über diese Vorgänge bei den einzelnen untersuchten Komplexen ein Bild zu erhalten, wurden die Lösungen zu verschiedenen Zeiten nach ihrer Bereitung gemessen.

¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. K. VOLLQUARTZ, Z. physik. Chem. Abt. A 134 (1928), 97.

²⁾ A. P. LAMB u. J. W. MARDEN, J. Amer. chem. Soc. 33 (1911), 1873.

³⁾ J. N. BRÖNSTED u. K. VOLLQUARTZ, l. c.

Die Besprechung der Versuchsdaten

Der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das BEER-LAMBERT'sche Gesetz:

$$\log J_0/J = \epsilon c d \quad (1)$$

Hier sind (J_0) bzw. (J) die Intensitäten des ungeschwächten bzw. des geschwächten Lichtes, (c) die Konzentration des komplexen

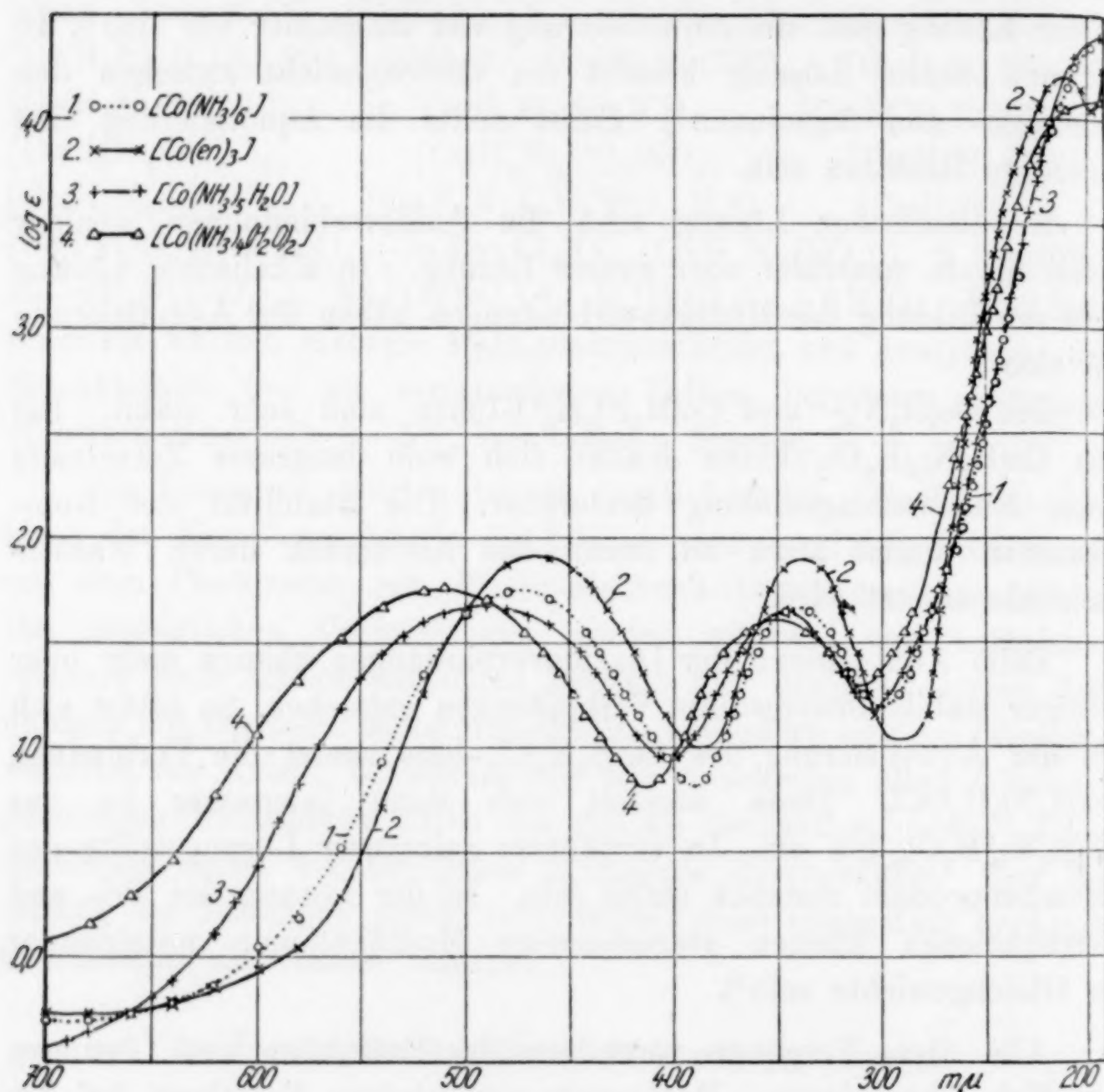


Abb. 1

Kobaltions in Grammoll pro Liter Einheiten und (d) die Schichtdicke der Lösung in Zentimeter.

Die durch $\log \epsilon$ und die Wellenlänge in $m\mu$ definierten Extinktionskurven sind in den Abb. 1—6 abgebildet. Bei der Besprechung der Versuchsdaten wird als Bezugsspektrum die Extinktionskurve des $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ -Ions gewählt. Um die Unterschiede der Absorptionsspektren der verschiedenen Komplexe zeigen zu können, wurde diese Extinktionskurve in allen Abbildungen punktiert eingezeichnet.

Der Übersichtlichkeit wegen werden die zwei Banden und der aufsteigende Ast des Bezugsspektrums von Rot angefangen nummeriert. Die übrigen Banden anderer Komplexe werden gleicher Weise mit den Buchstaben *a*, *b* und *c* versehen. Inwieweit bei den einzelnen Komplexen die korrespondierenden Banden in gleicher Weise bezeichnet sind, wird später angegeben werden. In der Tabelle 1 sind die Bandenmaxima in $m\mu$, in der Tabelle 2 die $\log \epsilon$ -Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt. Bei den nicht frei stehenden Banden

Tabelle 1

Komplex	<i>a</i>	<i>b</i>	1	2	<i>c</i>	3	4
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$	—	—	472	340	—	> 195	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}$	—	—	490*	345	—	192*	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_2$	—	—	510*	351	—	209*	—
$\text{Co}(\text{En})_3$	—	—	465	338	—	212	> 190
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}$	—	531	(480)	363	—	227*	> 200
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_2$	—	—	460*	326	—	238*	> 200
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_3$	—	—	500*	353	(330)	231*	> 190
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NCS}$	—	—	497*	(360)	305	> 195	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{OH}$	—	—	503*	370	(290)	210	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{CO}_3$	—	—	507*	(360)	(292)	211	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{SO}_3$	—	(600)	472	(357)	274	> 190	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{S}_2\text{O}_3$	—	(580)	500	(367)	291	(222)	> 190
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{CO}_3$	—	—	520*	357	(290)	234	> 200
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{C}_2\text{O}_4$	—	—	500*	357	—	225*	> 200
$\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2$ trans	670	630	462	—	308	236	> 200
$\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ trans	—	632	508	(350)	292	238	> 200
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_3(\text{NO}_2)_3$	—	—	433*	342	251	> 205	—
$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_4$	—	—	(428)*	346	253	194	—
$\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	—	—	(480)	358	267	210	> 200
$\text{Co}(\text{CN})_6$	—	—	311	259	—	200	—
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	—	—	600	421	—	243	205

sind diese Größen in Klammern gesetzt. Die voraussichtlich zusammengesetzten Banden sind mit einem Stern bezeichnet. Die Versuchsdaten früherer Forscher wurden so weit als möglich berücksichtigt. Zu diesem Zwecke wurden diese Daten wenn nötig umgerechnet bzw. in unserem Maßstabe umgezeichnet. Der Kürze wegen sind aber diese Zeichnungen bzw. das Zahlenmaterial nicht wiedergegeben.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ hat in seiner Extinktionskurve eine breite Bande bei 472 $m\mu$ und eine schmalere bei 340 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 250 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 1). Die ϵ -Werte von LUTHER und NIKOLOPULOS¹⁾ weiterhin von COLMAR und SCHWARTZ²⁾ stimmen

1) R. LUTHER u. A. NIKOLOPULOS, Z. physik. Chem. Abt. A 82 (1913), 361.
2) R. J. COLMAR u. F. W. SCHWARTZ, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932), 3204.

mit den von uns erhaltenen gut überein. Die Versuchsdaten von SHIBATA¹⁾ weiterhin von LIFSCHITZ und ROSENBOHM²⁾ sind weniger genau. Die von SAMUEL³⁾ angegebene Extinktionskurve zeigt sowohl betreffs der Lage als auch der Höhe der Banden einen anderen Verlauf als die von den genannten Forschern und uns angegebenen Kurven.

Co(En)_3 (En = Äthylendiamin) hat drei Banden bei 465, 338 und bei 212 $\mu\mu$ (Abb. 1, Kurve 2). Nach uns und nach LIFSCHITZ

Tabelle 2

Komplex	a	b	1	2	c	3	4
$\text{Co(H}_2\text{N)}_6$	—	—	1,743	1,665	—	—	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{H}_2\text{O}$	—	—	1,684	1,650	—	4,405	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	—	—	1,750	1,582	—	4,091	—
Co(En)_3	—	—	1,915	1,900	—	4,200	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{Cl}$	—	1,712	—	1,641	—	4,110	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{NO}_2$	—	—	1,940	3,201	—	3,970	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{NO}_3$	—	—	1,753	1,602	—	3,940	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{SCN}$	—	—	2,282	—	3,160	—	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{OH}$	—	—	1,796	1,850	—	4,051	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{CO}_3$	—	—	1,920	—	3,301	4,042	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{SO}_3$	—	—	2,150	—	4,082	—	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{S}_2\text{O}_3$	—	—	1,792	(2,350)	3,951	3,751	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_4\text{CO}_3$	—	—	1,502	2,001	3,901	4,041	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_4\text{C}_2\text{O}_4$	—	—	1,971	2,162	—	4,169	—
$\text{Co(En)}_2\text{Cl}_2$ trans	2,330	2,142	1,539	—	2,375	3,861	—
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ trans	—	1,640	1,503	—	3,901	4,418	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_3(\text{NO}_2)_3$	—	—	2,521	3,804	4,261	—	—
$\text{Co(H}_2\text{N)}_2(\text{NO}_2)_4$	—	—	2,743	4,051	4,384	4,355	—
$\text{Co(NO}_2)_6$	—	—	2,451	3,853	4,092	4,470	—
Co(CN)_6	—	—	2,221	2,120	—	4,272	—
$\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3$	—	—	2,225	2,338	—	4,210	4,210

und ROSENBOHM sind die zwei ersten Banden etwas nach Violett verschoben. Nach SHIBATA und URBAIN⁴⁾ sind alle Banden etwas nach Rot verschoben.

Beim $\text{Co(H}_2\text{N)}_5\text{H}_2\text{O}$ sind die zwei ersten Banden mit 18 bzw. 5 $\mu\mu$ nach Rot verschoben (Abb. 1, Kurve 3). Die Bandenhöhe ist angenähert die gleiche, nur ist die erste Bande breiter. Unsere Daten stimmen gut überein mit den von LUTHER und NIKOLOPULOS bzw. von COLMAR und SCHWARTZ, weichen aber beträchtlich ab

¹⁾ J. SHIBATA, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **37** (1915), 1.

²⁾ J. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **19** (1920), 198.

³⁾ R. SAMUEL u. seine Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 732.

⁴⁾ J. SHIBATA u. G. URBAIN, Compt. rend. **157** (1913), 593; J. SHIBATA, J. Coll. Sci. Univ. Tokyo **37** (1915), 6.

von den Daten SHIBATA's. Die wahrscheinliche Ursache dieser Abweichung ist, daß SHIBATA die Extinktionskurve eines Gemisches von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}$ und $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}$ untersucht hat.

Bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ sind die zwei ersten Banden mit 38 bzw. 11 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben und verbreitert (Abb. 1, Kurve 4). Bei 209 $\text{m}\mu$ erscheint die dritte Bande. Unsere Daten zeigen mit den

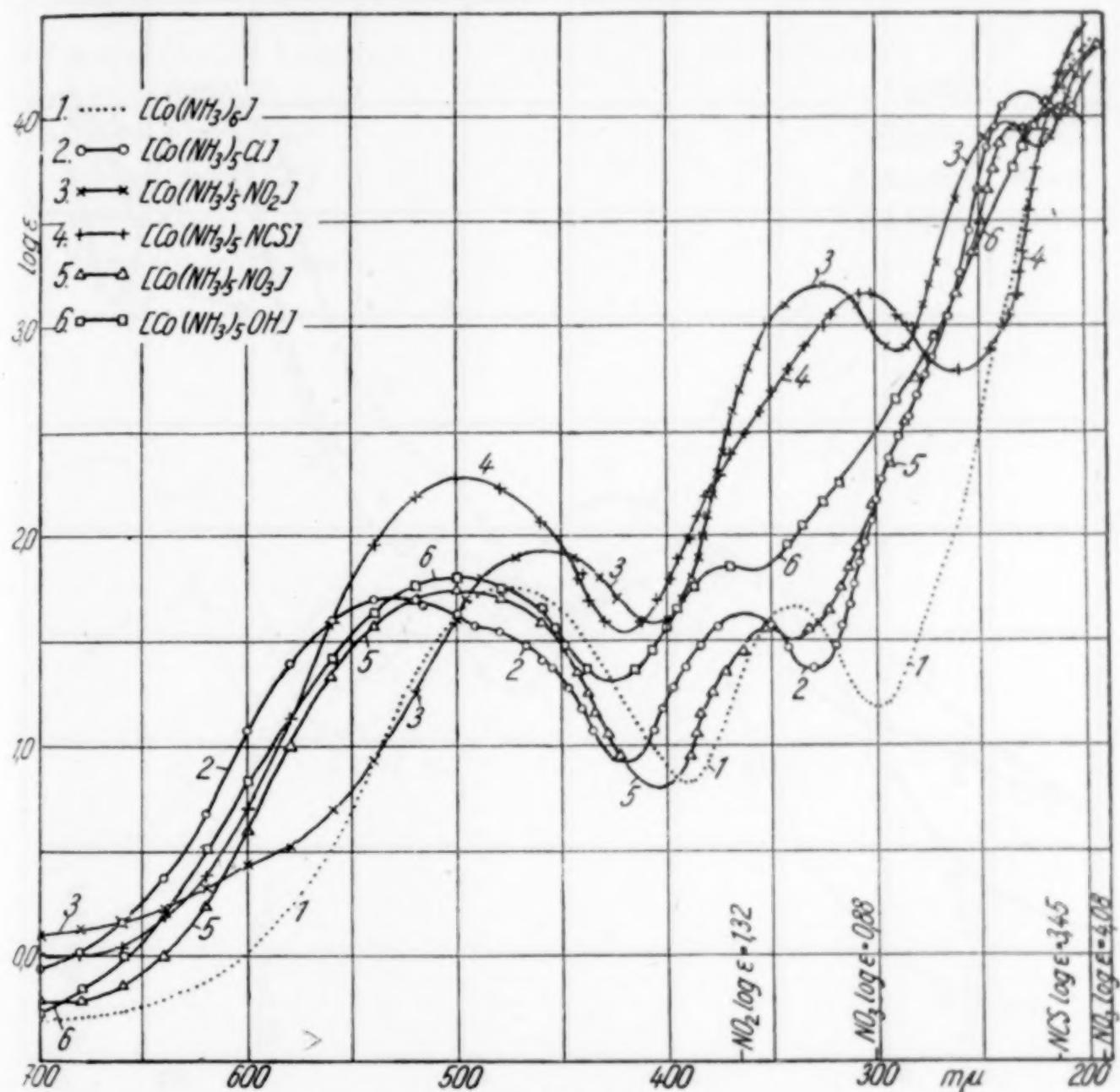


Abb. 2

Daten von COLMAR und SCHWARTZ eine sehr gute, mit den von LUTHER und NIKOLOPULOS eine weniger gute Übereinstimmung.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}$ hat drei Banden bei 531, 363 und bei 227 $\text{m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 2). Die erste bzw. zweite Bande ist mit 59 bzw. 23 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben und etwas verbreitert. Die Bandenhöhen sind angenähert die gleichen. Die erste Bande hat bei 480 $\text{m}\mu$ ein Nebenmaximum, welches der Lage nach der ersten Bande von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ entsprechen sollte. Die Daten von COLMAR und SCHWARTZ bzw. von LUTHER und NIKOLOPULOS stimmen mit unseren innerhalb 5% überein.

Die Daten von SAMUEL weichen von den Versuchsdaten aller genannten Forscher beträchtlich ab.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_2$ hat drei Banden bei 460, 326 und bei 238 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 200 $\text{m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 3). Die zwei ersten Banden sind mit 12 bzw. mit 14 $\text{m}\mu$ nach Violett verschoben und besonders die zweite Bande stark erhöht. So hat das Nitrition

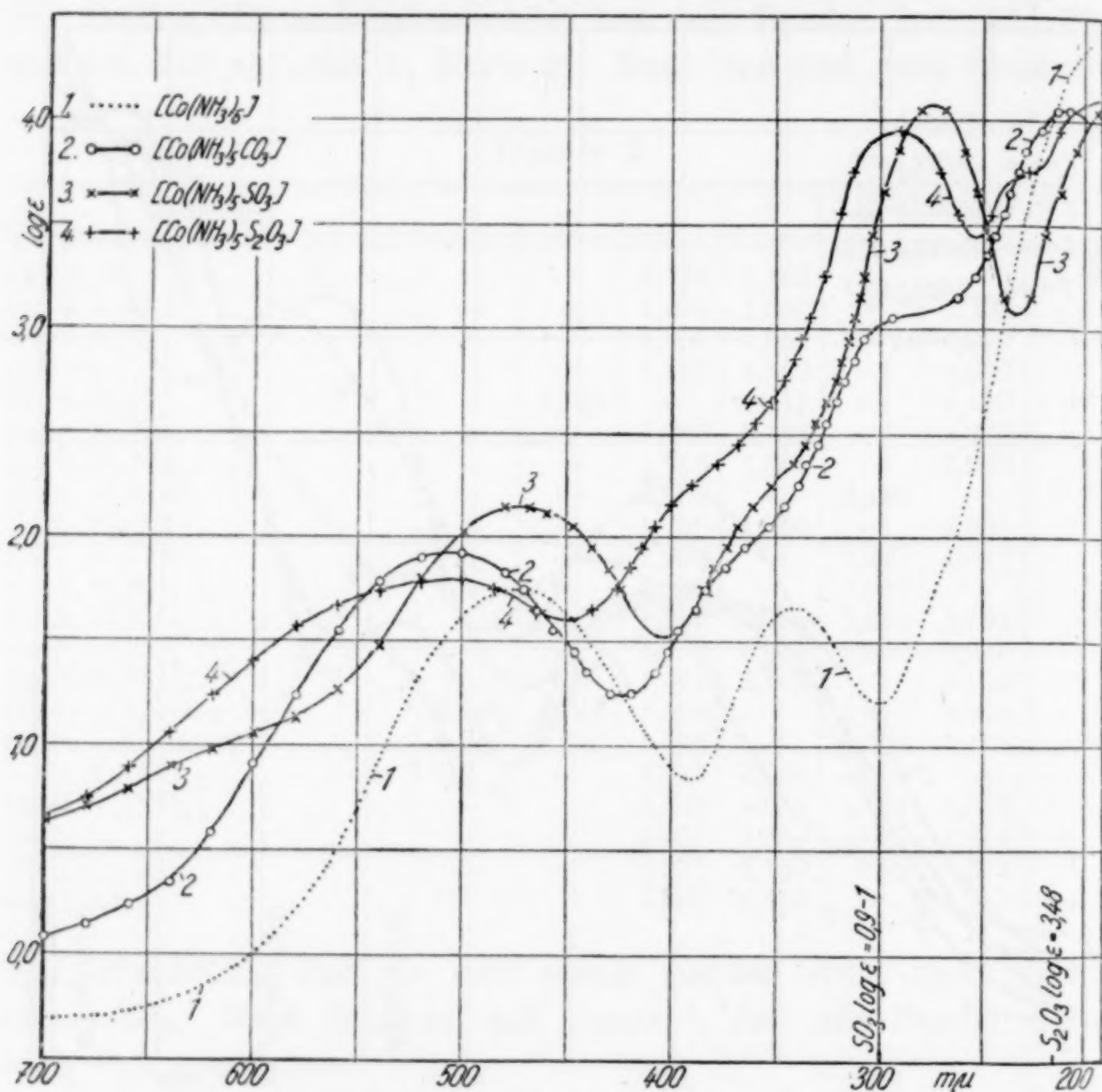


Abb. 3

eine hyperchrome Wirkung. Die Daten von SHIBATA stimmen mit unseren innerhalb 5—10% überein. Die Extinktionskurve von SAMUEL weicht aber beträchtlich ab.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_3$ hat drei Banden bei 500, 353 und bei 231 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 190 $\text{m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 5). Die zwei ersten Banden sind verbreitert und mit 28 bzw. 13 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben. Die zweite Bande wird von der hohen dritten teils verdeckt.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{CNS}$ hat zwei Banden bei 497 und bei 305 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 195 $\text{m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 4). Die erste Bande

ist mit $25\text{ m}\mu$ nach Rot verschoben. Die zweite Bande hat bei $360\text{ m}\mu$ ein schwaches Nebenmaximum, welches der zweiten Bande von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ entsprechen sollte. Alle beide Banden werden stark erhöht, auch das Rodanidion hat eine hyperchrome Wirkung. SHIBATA gibt die Lage der Maxima an gleicher Stelle wie wir an.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{N})_5\text{OH}$ hat drei Banden bei 503 , 370 und bei $210\text{ m}\mu$

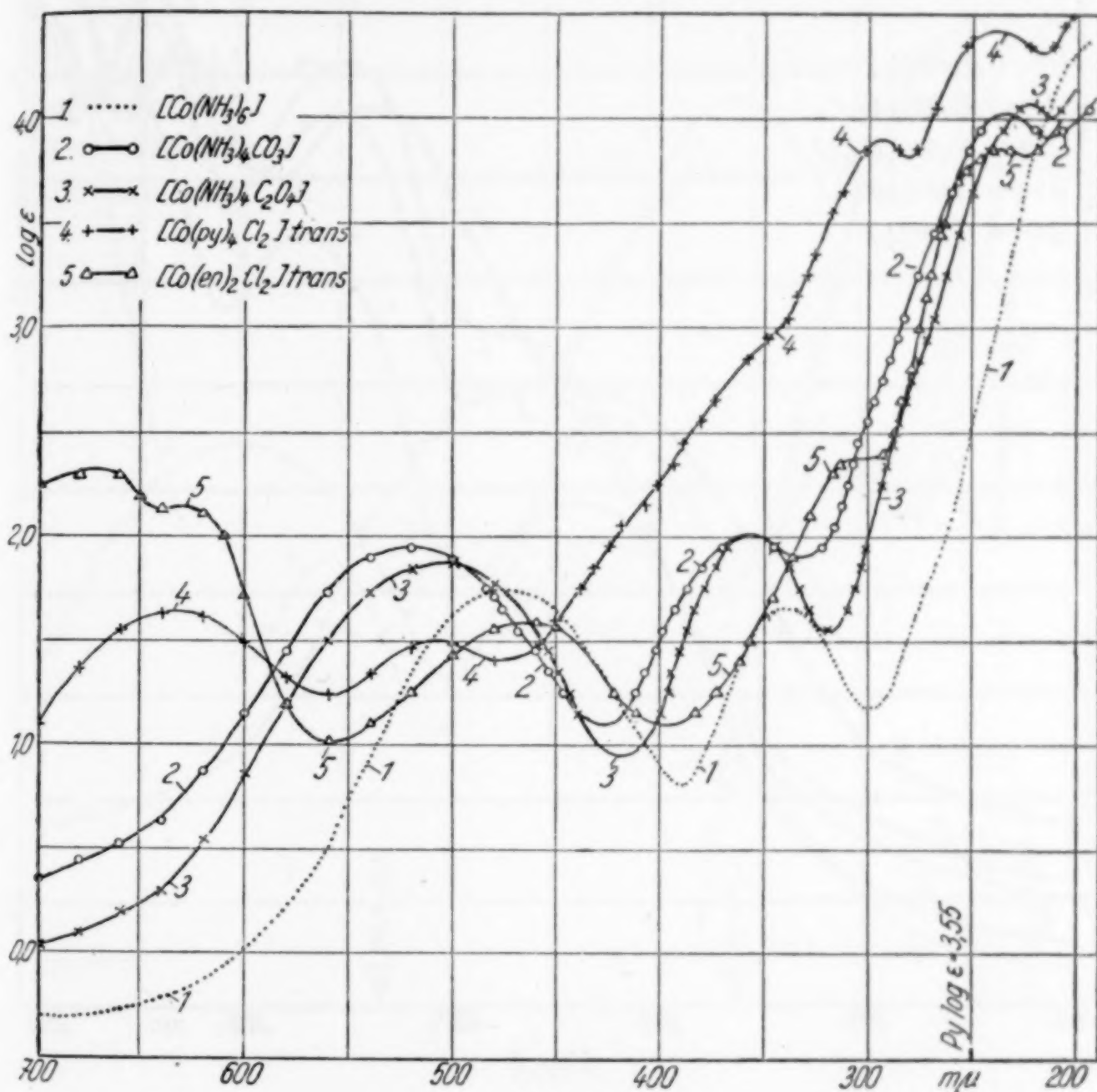


Abb. 4

(Abb. 2, Kurve 6). Die zweite ist von der hohen dritten teils verdeckt. Die dritte Bande hat in der Umgebung von $290\text{ m}\mu$ ein schwaches Nebenmaximum. Auch das Hydroxylion hat eine farbvertiefende Wirkung. Die Daten von SHIBATA stimmen mit unseren angenähert überein.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{CO}_3$ hat drei Banden bei 507 , 292 und bei $211\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 2). Die erste Bande ist höher und mit $35\text{ m}\mu$ nach Rot verschoben. Die zweite Bande hat bei $360\text{ m}\mu$ ein Nebenmaximum, welches der Lage nach der zweiten Bande von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ entsprechen sollte. Auch das Carbonation übt eine hyperchrome Wirkung aus.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{SO}_3$ hat zwei Banden bei 472 und bei 274 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 194 $\text{m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 3). Die zweite Bande hat bei 357 $\text{m}\mu$ ein Nebenmaximum. Besonders die zweite Bande ist stark erhöht, so hat auch das Sulfition eine starke hyperchrome Wirkung.

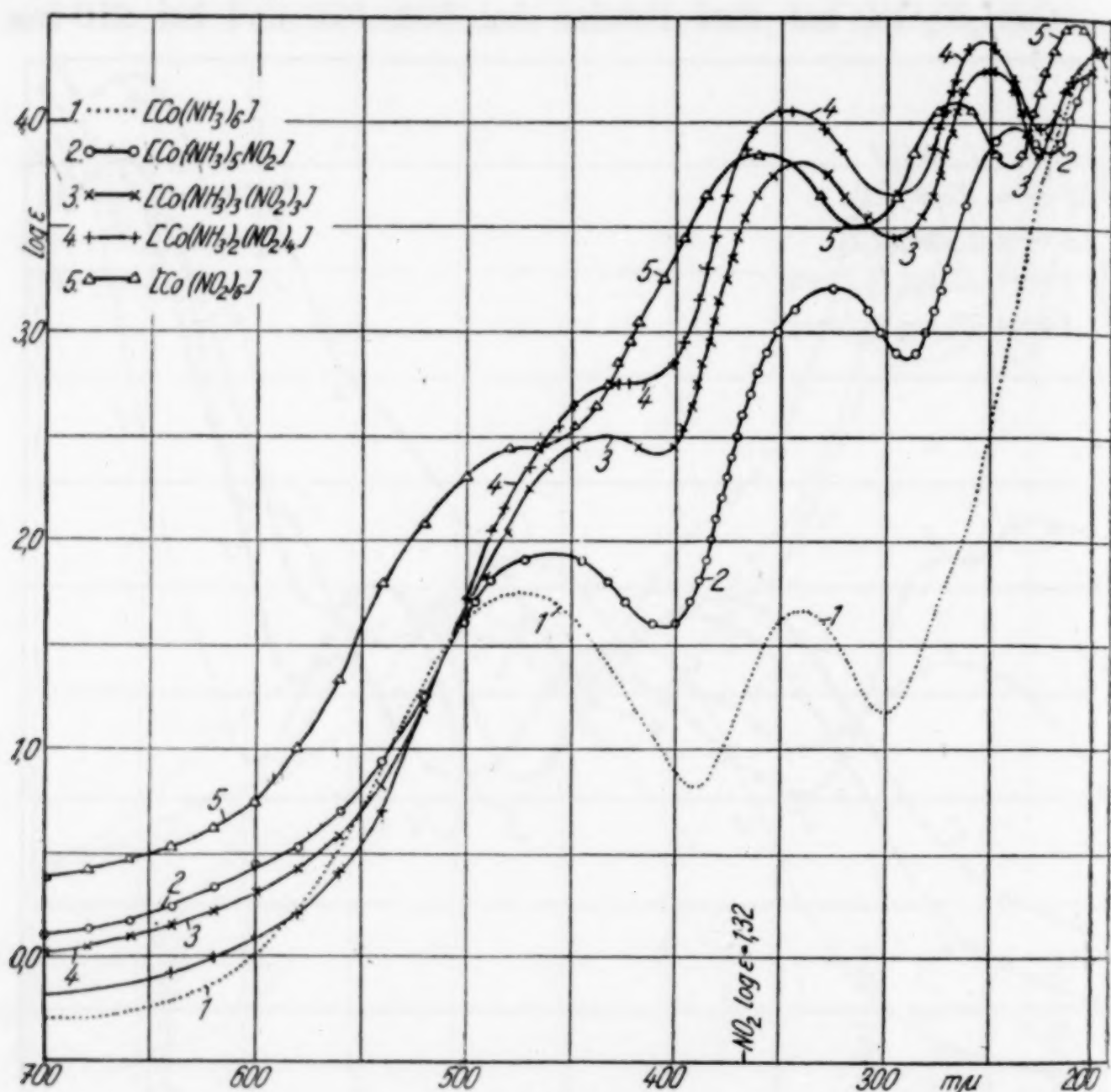


Abb. 5

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{S}_2\text{O}_3$ hat zwei Banden bei 500 und bei 291 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 190 $\text{m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 4). Bei 580, 367 und bei 222 $\text{m}\mu$ sind drei Nebenmaxima zu konstatieren. Die erste Bande ist stark verbreitert und mit 28 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben. Die zweite Bande ist erhöht. Auch das Thiosulfation hat eine hyperchrome Wirkung.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{C}_2\text{O}_4$ hat drei Banden bei 500, 357 und bei 225 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 200 $\text{m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 3). Die erste und die zweite Bande sind erhöht und mit 28 und 17 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben. Auch das Oxalation hat eine farbvertiefende Wirkung.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{CO}_3$ hat drei Banden bei 520, 357 und bei 234 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 200 $\text{m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 2). Die erste und die zweite Bande sind mit 48 und mit 17 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben und erhöht. Auch das Carbonation hat in diesem Komplex eine farbvertiefende Wirkung.

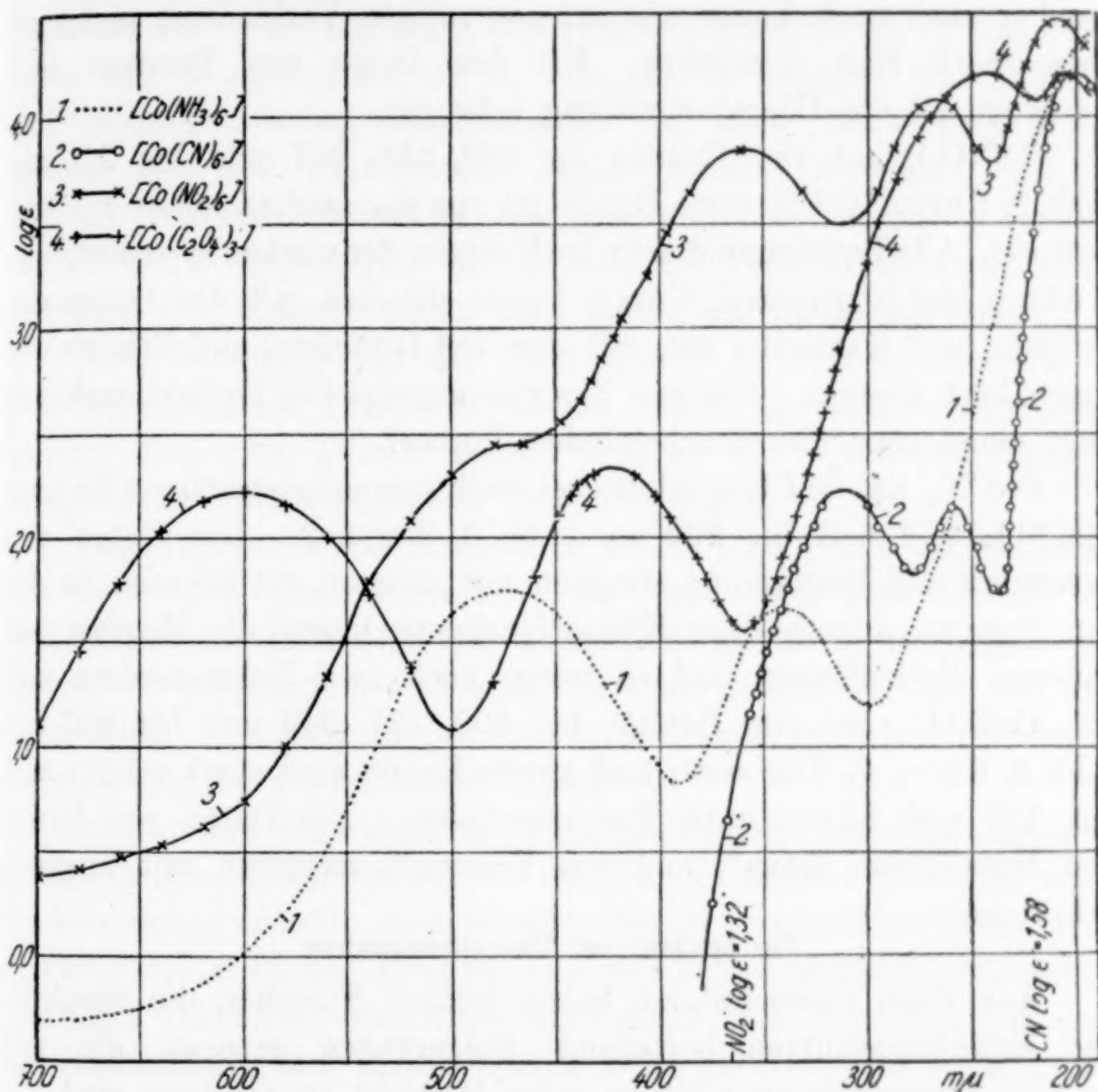


Abb. 6

$\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ trans hat vier Banden bei 632, 508, 292 und bei 238 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 200 $\text{m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 4). Die dritte Bande hat bei 350 $\text{m}\mu$ ein Nebenmaximum. Unsere Versuchsdaten stimmen ziemlich gut mit den Daten von LIFSCHITZ und ROSENBOHM und mit denen von SHIBATA überein.

$\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2$ trans hat fünf Banden bei 670, 630, 462, 308 und bei 236 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 200 $\text{m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 5).

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_3(\text{NO}_2)_3$ hat drei Banden bei 433, 342 und bei 251 $\text{m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei 205 $\text{m}\mu$ (Abb. 5, Kurve 3). Die zwei

ersten Banden sind stark erhöht und die erste mit $39\text{ m}\mu$ nach Violett verschoben. Die Daten von TSUHIDA und KASIMOTO¹⁾ stimmen mit unseren gut überein.

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_4$ hat drei Banden bei 428, 346 und bei $253\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $194\text{ m}\mu$ (Abb. 5, Kurve 4). Die Banden sind noch höher als bei der vorigen Verbindung und sind etwas nach Rot verschoben. Mit den Daten von TSUHIDA und KASIMOTO ist die Übereinstimmung sehr gut.

$\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ hat vier Banden bei 480, 358, 267 und bei $210\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 3). Die erste Bande ist von der zweiten hohen beinahe verdeckt. Alle Banden sind sehr hoch wegen der starken hyperchromen Wirkung der Nitritonen. Unsere Daten stimmen mit den Daten von TSUHIDA und KASIMOTO gut, mit den von LIFSCHITZ und ROSENBOHM angenähert überein. Die von SAMUEL angegebene Extinktionskurve zeigt einen ganz unwahrscheinlichen Verlauf.

$\text{Co}(\text{CN})_6$ hat im Ultraviolett drei stark zusammengedrängte Banden bei 311, 259 und bei $200\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 2). Die Daten von LIFSCHITZ und ROSENBOHM stimmen mit unseren gut überein. In der von SAMUEL angegebenen Extinktionskurve liegen die Maxima bei anderen Wellenlängen und es treten noch zwei Nebenmaxima auf.

$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ hat vier Banden bei 600, 421, 243 und bei $205\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 4). Die erste und zweite Bande sind stark erhöht und mit 128 und $81\text{ m}\mu$ nach Rot verschoben. Die Daten von KUHN und BEIN²⁾, von MEAD³⁾ und von VRANEK⁴⁾ stimmten mit unseren gut überein.

Zur Struktur der Absorptionsspektren

Aus ihren Versuchsdaten haben frühere Forscher, die Struktur der Extinktionskurven betreffend, Folgerungen gezogen, die mit unseren Versuchsdaten nicht in jeder Hinsicht zu vereinen sind.

So weist der größte Teil der Kobaltkomplexe nach SHIBATA⁵⁾ zwei Absorptionsbanden auf. Die trans-Nitroverbindungen haben an der Grenze des Ultraviolett noch eine dritte Bande⁶⁾. Nach TSUHIDA⁷⁾

¹⁾ R. TSUHIDA u. S. KASIMOTO, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936), 785.

²⁾ W. KUHN u. K. BEIN, Z. physik. Chem. Abt. B 24 (1934), 335; Z. anorg. allg. Chem. 216 (1934), 321.

³⁾ A. MEAD, Trans. Faraday Soc. 30 (1934), 1057.

⁴⁾ J. VRANEK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 23 (1917), 336.

⁵⁾ J. SHIBATA, J. chem. Soc. Japan 36 (1915), 118.

⁶⁾ J. SHIBATA, J. chem. Soc. Japan 36 (1915), 1243.

⁷⁾ R. TSUHIDA, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936), 721; R. TSUHIDA u. S. KASIMOTO, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936), 785.

sollen alle Komplexe, die negative Radikale in trans-Stellung binden, drei Banden haben.

Da SHIBATA und TSUHIDA die Extinktionskurven nicht bis 200 m μ verfolgt haben, haben sie eine Bande weniger als wir gefunden. Auch davon abgesehen sind ihre Behauptungen nicht zutreffend. Nach den Daten der Tabelle 1, wenn nach Weglassen des aufsteigenden Astes die Extinktionskurven so weit als bei SHIBATA und TSUHIDA berücksichtigt werden, ist zu ersehen, daß auch Nicht-trans-Verbindungen drei bzw. vier Banden haben können. Weiterhin, daß die zwei untersuchten trans-Komplexe vier und fünf Banden haben. So werden die Behauptungen von SHIBATA und TSUHIDA allgemein kaum zutreffen. Die Ursache davon wird später angegeben werden.

Nach SAMUEL¹⁾ hat die erste Bande in den meisten Fällen zwei Nebenmaxima. Die zweite Bande besitzt fast immer einen langwelligen Begleiter. Diesen Befund konnten wir in den von SAMUEL angegebenen Fällen allgemein nicht bestätigen.

Nach LIFSCHITZ und ROSENBOHM ist die erste Bande am stärksten von der Natur des Zentralions, die zweite bei gleichbleibendem Zentralion von der Natur der koordinativ gebundenen Gruppe abhängig. Demgegenüber hat sich die erste Bande bei den von uns untersuchten Komplexen gegen Konstitutionseinflüsse viel empfindlicher erwiesen als die zweite Bande (Tabelle 1).

COLMAR und SCHWARTZ haben bei Kobalti- und Chromokomplexen konstante Frequenzdifferenzen in den Bandenmaxima gefunden, wenn die Ammoniakmoleküle nacheinander durch verschiedene Ionen bzw. Moleküle ersetzt werden. LUTHER und NIKOLOPULOS, weiterhin CHATELET-LAVOLLAY²⁾ haben bei einer Reihe von Kobalti- und Chromverbindungen die Verschiebung der ersten Bande beim Ersetzen der Ammoniakmoleküle mit verschiedenen Ionen bzw. Molekülen bestimmt und konstante Frequenzdifferenzen in den Bandenmaxima bei den entsprechenden Kobalti- und Chromverbindungen gefunden.

Zur Struktur der Komplexe

Die untersuchten Kobaltkomplexe werden zu den normalen³⁾ bzw. zu den starken oder vollkommenen⁴⁾ Komplexen gezählt. Diese

¹⁾ R. SAMUEL u. seine Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 431; Z. Physik **70** (1931), 43; Trans. Faraday Soc. **31** (1935), 423.

²⁾ M. CHATELET-LAVOLLAY, Compt. rend Sci. **193** (1931), 30.

³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913), 191; **169** (1927), 245.

⁴⁾ P. RAY, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928), 189; W. KLEMM, H. JAKOBI u. H. TILK, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931), 1.

sind unter anderen durch ihre große Stabilität ausgezeichnet, zeigen einen anderen Magnetismus als das Zentralion oder Atom und sind allgemein diamagnetisch¹⁾.

Die Liganden, so die Ionen wie die neutralen Moleküle, der Koordinationszone sollen durch die koordinative, d. h. eine Art quantenmechanische Bindung festgehalten werden²⁾. Die Stärke der Bindung sollte das teilweise Eindringen der koordinativen Bindungselektronen in die innen gelegene Elektronenschale des Kobaltions verursachen³⁾. Demzufolge kommen die Schwerpunkte der die koordinativen Bindungselektronen liefernden Atome näher zueinander, wie dies die Gitterstruktur der Kristalle bzw. die raumchemischen Untersuchungen gezeigt haben⁴⁾.

Die Anordnung der Elektronen der Koordinationszone wurde bei einigen Komplexen von verschiedenen Forschern⁵⁾ wiederholt behandelt. Die vorgeschlagenen Modelle konnten mehr oder weniger gut auch durch die Quantenmechanik bestätigt werden⁶⁾. Diese Diskussionen führten aber einstweilen zu keinen eindeutigen Resultaten.

Wenn an allen Koordinationsstellen die Liganden mit ein paar Elektronen gebunden werden, so hat man neben den sechs äußeren eigenen Elektronen des Kobaltions noch zwölf koordinative Bindungselektronen, von deren Anordnung bzw. Ladungsverteilung die Struktur der Koordinationszone abhängen wird.

Tabelle 3

Stoff	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 d
Kobaltion	2	2	6	2	6	4	2	
Komplex.	2	2	6	2	6	4 + (6)	2	(6)

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928), 161.

²⁾ H. LESSHEIM, J. MEYER u. R. SAMUEL, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927), 253; Z. Physik **43** (1927), 199; **70** (1931), 43; R. SAMUEL u. M. UDDIN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935), 423; N. V. SIDGWICK, J. chem. Soc. London **123** (1923), 416.

³⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 988; P. RAY, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928), 189.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930), 321.

⁵⁾ P. RAY, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928), 189; L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 988; CH. H. JOHNSON, Trans. Faraday Soc. **28** (1932), 846.

⁶⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1367; **54** (1932), 988; Proc. Nat. Acad. Sci. **14** (1928), 359; CH. H. JOHNSON, Trans. Faraday Soc. **28** (1932), 846; E. RABINOWITS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 702.

Die SMITH-STONER'sche¹⁾ Elektronenverteilung angenommen, zeigt die Tabelle 3 die Anordnung der 24 Elektronen des Kobaltions. Da alle zwölf koordinativen Bindungselektronen an einer Schale nicht untergebracht werden können, nimmt RAY an, daß je sechs Elektronen an den 3d- bzw. 4p-Bahnen Platz nehmen (Tabelle 3). Diese Elektronen werden paarweise so gekuppelt, daß z. B. bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ jedes Ammoniakmolekül durch ein der 3d- und 4p-Elektronen gebunden wird. Derweise kann man die gleich starke Bindung aller sechs Ammoniakmoleküle erklären. Die diamagnetische Eigenschaft des Komplexes kommt u. E. nur heraus, wenn angenommen wird, daß bei der Kuppelung der 3d- und 4p-Elektronen neue Konfigurationen entstehen, d. h. die sich kuppelnden Elektronen neue Eigenfunktionen bekommen²⁾. Die Struktur der Absorptionsspektren kann auch gut erklärt werden, wenn angenommen wird, daß die Elektronen mit entgegengesetztem Spin der 3d- und 4p-Schale sich paarweise vereinigen. Diese Elektronenpaare halten dann die Ammoniakmoleküle fest. Die gleich starke Bindung aller sechs Ammoniakmoleküle wird erreicht, wenn von den 3d- bzw. 4p-Elektronenpaaren immer andere Ammoniakmoleküle festgehalten werden.

Bei allen nach der Koordinationszahl sechs aufgebauten Kobaltkomplexen kann die Koordinationszone, wenn alle sechs Liganden gleich sind, die gleiche Elektronenverteilung aufweisen. Werden verschiedene Liganden gebunden, so können sie Unterschiede in der Elektronenanordnung aufweisen.

Zur Bindung der Ammoniakmoleküle werden die koordinativen Bindungselektronen von den Stickstoffatomen geliefert. Daß die Kobalt- und Stickstoffatome miteinander verbunden werden, zeigt ihr kleinerer Abstand in den Kristallen von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6\text{Cl}_3$ ³⁾. Bei den Wasser-, Pyridin- und Äthylendiaminmolekülen sollen die Sauerstoff- und Stickstoffatome bei den CN^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^- , SO_3^- , S_2O_3^- , CO_3^- , C_2O_4^- und Cl-Ionen die Stickstoff-, Schwefel-, Kohlenstoff- und Chloratome die koordinativen Bindungselektronen liefern.

Zuordnung der Banden zu gewissen Elektronenübergängen

Die Entstehung der Absorptionsbanden der Kobaltkomplexe wurde von den einzelnen Forschern in verschiedener Weise erklärt.

¹⁾ J. D. SMITH, Chemistry and atomic structure, London 1924; E. C. STONER, Philos. Mag. J. Sci. (6) 48 (1924), 719.

²⁾ L. PAULING, l. c.

³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 245.

Nach LIFSCHITZ und ROSENBOHM sowie nach SHIBATA¹⁾ verursachen die Übergänge der zum Zentralion gehörenden Elektronen die erste Bande, die zweite die der koordinativen Bindungselektronen. Zur Begründung dieser Behauptung wurden die Gesetzmäßigkeiten benutzt, die bei der Frequenzänderung der Bandenmaxima beobachtet wurden, wenn die Liganden eines Zentralions systematisch durch andere ersetzt werden bzw. wenn bei gleichbleibenden Liganden das Zentralion vertauscht wird. Nach MEAD bestätigen diese Zusammenhänge gerade das Entgegengesetzte, d. h. daß die beiden Banden den Übergängen der koordinativen Bindungselektronen zugehören sollen. Diese Ansicht wird neuerdings von mehreren Forschern vertreten.

Nach SAMUEL²⁾ haben die Banden des Komplexes mit den Spektren der freien Liganden nichts zu tun. Sie treten nur auf, wenn die Liganden in die Komplexe eintreten. Die Differenzen der Elektronenterme, zu welchen die betreffende Bande gehört, wird durch Elektronen hervorgerufen, die weder zu dem Metallion noch zu den Liganden allein gehören, sondern zu beiden gemeinsam.

KATO³⁾, weiterhin BOSE und DATTA⁴⁾ versuchen die Banden der Komplexe mit bestimmten, beim 3fach ionisierten Kobaltatom im Dampfzustande verbotenen Übergängen in Zusammenhang zu bringen. Dieser Ansicht schließen sich KUHN und BEIN⁵⁾ an, indem sie sagen, daß die erste und zweite Bande ihren Ursprung verschiedenen Übergangsmöglichkeiten derselben Elektronen im Atom verdanken.

COLMAR und SCHWARTZ nehmen an, daß die erste Bande dem Kobaltion angehört. Zu der Energie der Elektronenübergänge gesellt sich noch die Schwingungsenergie des Systems Ion-Liganden. Die Schwingungsenergie ist mit der Stärke der Bindung direkt und mit der Masse der schwingenden Teilchen indirekt proportional. Die kleinen Rotationsenergien spielen keine Rolle. Die derweise entstehenden diskreten Linien werden durch den Lösungsmiteleinfluß zu einem breiten zusammenfließenden Bande verwischt.

Im Sinne des oben Gesagten können neben den sechs eigenen Elektronen noch zwölf koordinative Bindungselektronen verwertet

¹⁾ J. SHIBATA, Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **37** (1920), 1.

²⁾ R. SAMUEL u. seine Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 431.

³⁾ S. KATO, Scient. papers phys. chem. res. Univ. Tokyo **12** (1930), 244; **15** (1931), 161.

⁴⁾ D. M. BOSE u. S. DATTA, Z. Physik **80** (1933), 376.

⁵⁾ W. KUHN u. K. BEIN, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934), 321.

werden. Von der Konfiguration bzw. Ladungsverteilung dieses Elektronensystems wissen wir einstweilen wenig Bestimmtes.

Auch in dem Modell von RAY können die einzelnen Banden der Extinktionskurven gewissen Elektronenübergängen zugewiesen werden, wenn angenommen wird, daß wegen der Störung der Nachbarmoleküle nur einige wenige, oder nur ein Übergang möglich ist. Wenn die Energiedifferenzen der ersten Übergänge der Elektronen der Reihe nach 3d, 4s, 4p abnehmen, so sollen die ersten Übergänge der koordinativen Bindungselektronen 4s und 3d die mit den Nummern 1 und 3 bezeichneten, die der eigenen Elektronen 4s und 3d die mit den Nummern 2 und 4 bezeichneten Banden geben. Von der Entstehung der mit den Buchstaben *a*, *b* und *c* bezeichneten Banden wird später die Rede sein.

So sollen die erste bzw. zweite Bande auf Wechsel der Liganden bzw. des Zentralions empfindlich reagieren, wie dies durch unsere Versuchsdaten (Tabelle 1) bestätigt wurde. Die Folgerungen von SAMUEL und MEAD decken sich mit unserer Erklärungsweise, die von LIFSCHITZ und ROSENBOHM stehen damit im Widerspruch. Die von COLMAR und SCHWARTZ gegebene Erklärung halten wir für nicht ausreichend. Die Theorie von BOSE und DATTA betreffend möchten wir noch folgendes sagen.

Wenn bei der Lichtabsorption der Lösung der koordinativen Bindung nur eine zusätzliche Arbeit zugeschrieben wird und dadurch keine selektive Absorption bedingt sein sollte, so kann die starke Abhängigkeit der Struktur der Extinktionskurven (Anzahl und relative Lage bzw. Höhe der Banden) von der Zusammensetzung der Kobaltkomplexe u. E. nicht erklärt werden. Wenn auch die Theorie von BOSE und DATTA gute Dienste leistet bei der Erklärung der diamagnetischen Eigenschaften der Komplexe bzw. deren Änderung mit der Beleuchtung, so kann sie die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution, mindestens bei den Kobaltkomplexen, nicht erklären.

Bei diesen nach der Koordinationszahl sechs aufgebauten Komplexen, bei welchen alle Liganden gleich sind, kann man im Sinne des Gesagten eine gleiche Elektronenverteilung und so auch eine gleich strukturierte Extinktionskurve erwarten. Nur die Lage der Banden wird bei den einzelnen Komplexen nach der Stärke der Bindung verschieden sein, wie dies die Extinktionskurven von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$, $\text{Co}(\text{En})_3$, $\text{Co}(\text{CN})_6$ bestätigen. Werden in der Koordinationszone verschiedene Liganden verschieden stark gebunden, so werden

die erste und dritte Bande zusammengesetzt sein (Tabelle 1). So ist bei den untersuchten Aquo- und Azidokomplexen die erste Bande breiter als bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$, ein Zeichen der Zusammengesetztheit. Bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cl}$ sind sogar die zwei Teilbanden der ersten Bande gut zu sehen (Abb. 2, Kurve 2). Es ist wohl möglich, daß die bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_3\text{SO}_3$ und $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{S}_2\text{O}_3$ beobachteten Banden *b* und *c* als Teilbanden der ersten, bzw. der dritten Bande anzusehen sind. Wird die erste Bande den Übergängen der Elektronen des Zentralions zugeschrieben, so können diese experimentellen Tatsachen m. E. schwerlich erklärt werden. Haben die Liganden bis 200 m μ Eigenabsorption und werden die in der selektiven Absorption derselben beteiligten Elektronen durch die koordinative Bindung nicht in Anspruch genommen, so können sie in der Lichtabsorption des Komplexes auch mit ihrer, wenn auch etwas modifizierter Eigenabsorption beteiligt sein. In der Tabelle 4 sind die Bandenmaxima der benützten Liganden und die log ϵ -Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt. Die Lagen der Maxima sind auch an den Abszissenachsen der Abb. 1—6 bezeichnet.

Tabelle 4

Stoff		log		log
NO_2	366	1,32	—	—
NO_3	302	0,88	194	4,08
S_2O_3	216	3,48	—	—
SO_3	300	1,00	—	—
SCN	215	3,45	—	—
CN	220	1,58	—	—
Pyridin	250	3,55	—	—

Das Nitrition hat eine Bande bei 366 m μ . Dies entsteht wahrscheinlich dadurch, daß die zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen die koordinative Bindung vermittelnden Elektronen auf eine höhere Bahn gehoben werden. Beim Einbau der Nitritionen in die Koordinationszone werden die koordinativen Bindungselektronen (die NH_3 - und CN -Bindung beachtet) von den Stickstoffatomen geliefert. So können die genannten Ionen ihre Eigenabsorption behalten, nur die Banden werden verschoben bzw. deformiert. Dementsprechend sollte die zweite Bande bei allen Nitrito-Komplexen von Kobalt zusammengesetzt sein.

Um auf diese Frage eine Antwort zu erhalten, wurden die synthetischen Extinktionskurven der Komplexe $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{NO}_2$, $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_3(\text{NO}_2)_2$,

$\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_4$ und $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ derweise berechnet, daß zu der Extinktion von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ die Extinktion von 1, 3, 4 und 6 Nitriten addiert wurde. Dies ist nur in dem Falle zulässig, wenn die Nitriten so stark gebunden werden wie die Ammoniakmoleküle, ferner, wenn die Nitriten auch in der Koordinationszone eingebaut ihre Eigenabsorption beibehalten. Die auf diese Weise berechneten Extinktionskurven zeigen angenähert den gleichen Verlauf wie die experimentell erhaltenen, nur ist die Höhe der Banden viel niedriger. Auch bei den übrigen untersuchten Azidoverbindungen hat man Anhaltspunkte dafür, daß die Liganden in die Koordinationszone eingebaut ihre selektive Absorption, wenn auch etwas abgeändert, beibehalten haben.

Die angeführten Zusammenhänge können aber nur angenähert gültig sein, da die Vorgänge der Lichtabsorption dadurch kompliziert werden, daß die Übergänge der koordinativen Bindungselektronen mit der Änderung der Schwingungsenergie des Systems Kobaltion-Liganden verbunden werden.

Zur sicheren Aufsuchung der korrespondierenden Banden der Extinktionskurven ist es nötig gewesen zu untersuchen, ob die beobachteten einzelnen Banden einfach oder zusammengesetzt sind. D. h. entsprechen sie einem Übergange von gleichen Elektronen, oder aber setzen sie sich zusammen aus verschiedenen Übergängen von gleichen bzw. von verschiedenen Elektronen.

So behauptet SAMUEL, daß bei der Mehrzahl der von ihm untersuchten Kobaltkomplexen die erste Bande zwei Nebenmaxima hat und die zweite Bande einen langwelligen Begleiter. Dieser Befund ist auch deswegen wichtig, da KUHN und BEIN laut Messungen des Zirkulardichroismus die Zusammengesetztheit der ersten Bande bei $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ festgestellt haben. Daher haben wir die erste Bande bei $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$ und $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}$ mit einer Lichtquelle von kontinuierlichem Spektrum photographiert und die Aufnahmen mit einem Zeiss'schen lichtelektrischen Registrierphotometer ausgewertet, aber keine Struktur gefunden. Daher können wir jene Frage nicht aufklären.

Es ist zu erwarten, daß die einzelnen Teile der aus verschiedenen Elektronenübergängen entstehenden Banden durch Einflüsse des zum Lösungsmittel zugesetzten Neutralsalzes in verschiedener Weise beeinflußt werden. So haben wir die Extinktionskurve von $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_6$, $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{H}_3\text{N})_4\text{CO}_3$ in gesättigten NaCl- und

(H_4N) $_2\text{SO}_4$ -Lösungen aufgenommen, doch keine Anhaltspunkte dafür gefunden, daß deren Banden zusammengesetzt sind¹⁾.

Bei den optisch aktiven Komplexverbindungen kann man durch die Verfolgung des COTTON-Effektes²⁾ dieselbe Bande, die vor der Substitution untersucht wurde, nach der Substitution wieder erkennen³⁾. Bei den nicht-aktiven Komplexen hat man einstweilen keine so zuverlässige Methode. So ist man auf Spekulationen angewiesen. Eine prinzipielle Schwierigkeit bei dieser Arbeit ist, daß zur Aufsuchung der korrespondierenden Banden zuverlässige Modelle der Elektronen-anordnung nötig wären. Diese können aber erst im Besitze des Entstehungsmechanismus der Banden aufgestellt werden.

Verursacht die Substitution vorwiegend Bandenverschiebungen, so kann man die korrespondierenden Banden feststellen. Beim Auftreten der mit den Buchstaben *a*, *b* und *c* bezeichneten Banden ist die Nummerierung der Banden einstweilen ziemlich willkürlich. Um hier sicher urteilen zu können, muß man ein reicheres Versuchsmaterial sammeln, besonders solche Komplexe, bei welchen mehr als zwei verschiedene Liganden gebunden werden, sollten untersucht werden.

Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven von 21 verschiedenen Kobaltkomplexen in Wasser als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 $\mu\mu$ möglichst genau aufgenommen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde auf die Gesetzmäßigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den Kobaltkomplexen hingewiesen.

Es wurde die Anordnung der in der Lichtabsorption beteiligten Elektronen diskutiert.

An Hand eines anschaulichen Modelles wurde der Entstehungsmechanismus der Absorptionsbanden besprochen.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

¹⁾ Über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Extinktionskurve von Kobaltkomplexe wird in einem späteren Beitrage ausführlicher berichtet.

²⁾ A. COTTON, Ann. Physique 8 (1896), 360.

³⁾ W. KUHN u. K. BEIN, Z. anorg. allg. Chem. 216 (1934), 360.

Szeged (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Dezember 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1938.

Bemerkungen über das Cyanchlorid

Von ALFONS KLEMENC und GEORG WAGNER

Mit einer Abbildung im Text

Trotzdem das Cyanchlorid schon sehr lange bekannt ist, und es vielfach nach seinem chemischen Verhalten untersucht worden ist, sind seine physikalischen Konstanten nicht entsprechend bestimmt. So ist z. B. der Dampfdruck des flüssigen Chlorcyans nur einmal von REGNAULT¹⁾ gemessen worden. Die Angaben über den Schmelzpunkt sind unsicher, es werden Werte angegeben, die zwischen -18° und $-6,5^{\circ}$ liegen. Ähnlich ist es bei den Siedepunkten. In den folgenden Ausführungen werden die diesbezüglichen neuen Untersuchungen mitgeteilt.

Die Herstellung des Cyanchlorids erfolgt durch Einwirkung von starker wäßriger Kaliumcyanidlösung auf eine gesättigte wäßrige Chlorlösung. Neuere Angaben liegen von A. HANTZSCH und L. MAI²⁾ von A. HELD³⁾ und E. V. ZAPPI⁴⁾ vor. Alle betonen, daß die Reaktion stets nur dann ein reines Chlorcyan liefert, wenn ein Überschuß an Kaliumcyanid vermieden wird. Wir haben gefunden, daß man zur Darstellung am besten den Weg einschlägt, welchen die letztgenannten zwei Autoren angeben.

Darstellung. In einen Rundkolben wird eine Lösung von 22 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in 100 g Wasser auf 0° abgekühlt und dann mit einer kalten Lösung von 20 g Kaliumcyanid in 100 g Wasser versetzt. Man leitet Chlor am besten aus einer Stahlflasche in den gebildeten dichten Niederschlag solange ein, bis sich dieser auflöst. Der gleich nach der Lösung sich einstellende geringe Chlorüberschuß wird gelassen und zweckmäßiger nicht durch nach-

¹⁾ Enthalten in der berühmten Arbeit „*Rélation des expériences pour déterminé les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu.*“ Jahresber. Fortschr. Chemie (1863) S. 65.

²⁾ A. HANTZSCH u. L. MAI, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 2471.

³⁾ A. HELD, Bull. soc. chim. Belgique [3] 17 (1897) 287.

⁴⁾ E. V. ZAPPI, Bull. soc. chim. Belgique [4] 47 (1930) 453.

träglichen Zusatz von Kaliumcyanid aufgehoben. Das nun im Kolben gebildete Chlorcyan kann nach zwei Wegen gereinigt werden.

1. Man destilliert das Chlorcyan, durch Erwärmung des Kolbeninhaltes auf etwa 40°C (Wasserbad) in ein Gefäß in welchen sich zur Reinigung eine Aufschlammung von 5 g Calciumcarbonat, 5 g Zinkoxyd in 600 cm^3 Wasser befindet, in welchem man es etwa 12 Stunden lang bei 0°C stehen läßt. Schließlich wird durch gelindes Erwärmen das Chlorcyan durch einen langen gutverschlossenen Kühler zur Zurückhaltung der Feuchtigkeit abdestilliert. Nach dem Kühler schaltet man noch ein großes Chlorcalciumrohr und kondensiert dann das Chlorcyan durch Abkühlung auf -10°C . Man kann die Feuchtigkeit noch durch weiteren Zusatz von Calciumchlorid zum flüssigen Chlorcyan entfernen.

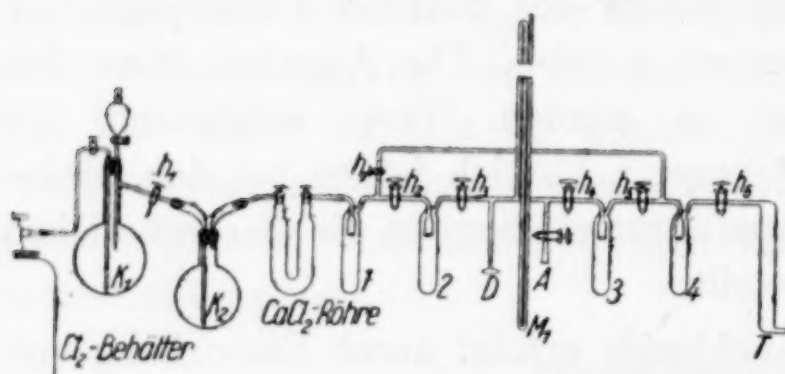


Abb. 1. Anordnung zur Entwicklung und Reinigung von Chloreyan, M_1 Manometer

2. Will man sehr reines Gas herstellen, so wird zur Reinigung das Vakuumverfahren anzuwenden sein. Man wird das Rohgas (ohne Zwischenreinigung in der Aufschlammung) sofort bei -82°C kondensieren, das überschüssige Chlor im Vakuum einer Ölpumpe abdestillieren, und dann fraktioniert destillieren.

Das folgende Gerät kann verwendet werden. Der Entwicklungskolben K_1 ist vom „Aufschlammungskolben“ K_2 durch ein Rohr mit dem Schwanzhahn h_1 verbunden. Dieser ist während der Sättigung der Lösung mit Chlor so gedreht, daß das Chlor durch den Ansatz entweichen kann, ohne also in die übrige Anordnung zu gelangen. Es wird das trockene Rohgas im Ausfriergefäß 1, das mit flüssiger Luft, oder Kohlensäure-Azeton gekühlt wird, gesammelt. Man destilliert bei geschlossenem h_2 bei -82°C im Vakuum einen Vorlauf ab, dann wird 1 mit Eis gekühlt (und strenge darauf gesehen, daß hier ständig flüssige Phase vorhanden ist), 2 mit flüssiger Luft. Bei geschlossenem h_7 wird der größte Teil des Chlorcyans nach 2 destilliert, der Rest wird (h_2 geschlossen, h_7 offen) abgesaugt. Nun wird in gleicher Weise das Chlorcyan von 2 nach 3 destilliert, wobei man durch Verwendung des Gefäßes D die Tensionen der einzelnen Fraktionen bei 0°C mißt. Wenn notwendig ist dieser Vorgang zu wiederholen. Ansatz A dient zur Entnahme der reinen Gase.

Nach dem angegebenen Vorgang ist das Chlorcyan in einer Reihe von Versuchen hergestellt worden. Es ist gefunden worden, daß sich bei dieser Reindarstellung, sobald genau nach der Angabe vorgegangen wird, keine Schwierigkeiten ergeben.

Dampfdruck. Die Messung desselben erfolgt an mehrfach durch fraktionierte Destillation gereinigten Proben über Quecksilber. Chlorcyan greift dieses langsam an, deshalb können die angegebenen Druckwerte nur auf etwa ± 2 mm Hg genau angegeben werden.

$^{\circ}\text{C}$	pHg	Regnault	$^{\circ}\text{C}$	pHg	Regnault
- 12	233	270	2	484	682
- 10	265		4	527	
- 8	302		6	573	
- 6	341		8	621	
- 4	373		10	674	
- 2	408	444	12	730	
0	445		14	790	

Als Siedepunkt für den Druck $p = 760$ ergibt sich $13,0^{\circ}\text{C}$ (Regnault $13,1^{\circ}\text{C}$) der Tripelpunkt liegt bei $p = 337$ mm Hg und $- 6,3^{\circ}\text{C}$ (Regnault 334 , $- 6,3^{\circ}\text{C}$).

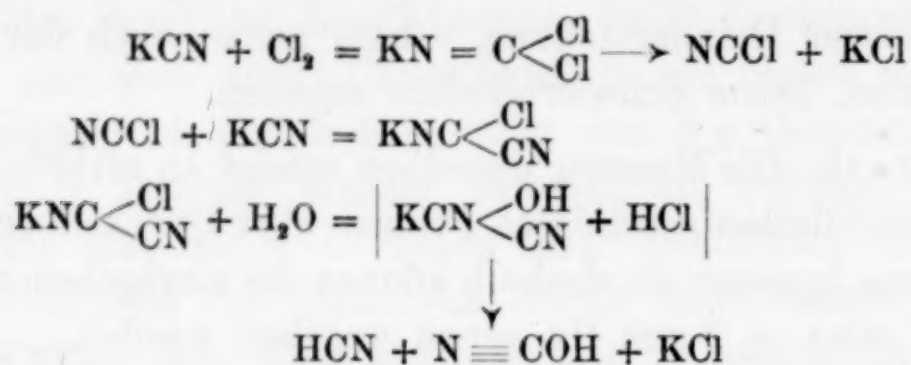
Durch direkte Beobachtung¹⁾ der Temperatur bei welcher das feste Chlorcyan zu schmelzen beginnt, findet man für den Schmelzpunkt $- 6,5 (\pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

Molekulargewicht. Diese Bestimmung erfolgte durch Messung des Druckes, welches eine bekannte Gewichtsmenge Chlorcyan in einem bekannten Volumen ($V = 401,9 \text{ cm}^3$) zeigte. Man fand $M = 62,9$, $M_{\text{ber.}} = 61,5$. Das Gewicht des verwendeten Chlorcyans bestimmte man in einem Röhrchen, das eine feine Teilung eingeätzt hatte. Das Volumen desselben ist durch Auswägung mit Quecksilber gefunden worden. Aus dem Gewicht des Chlorcyans und dem Volumen bei 0° ergab sich bei dieser Temperatur für die flüssige Phase die Dichte $d_0 = 1,24_7$.

Bemerkung. Wird der angegebene Darstellungsvorgang nicht strenge eingehalten, kann sich ein Überschuß an Kaliumcyanid bilden, so erhält man ein Chlorcyan, welches als Begleitgas Cyanwasserstoff enthält. Dieses ist aber durch einfache fraktionierte Destillation, wenn überhaupt, sehr schwierig zu entfernen. Vermutlich wird dies auch die Ursache sein, daß so verschiedene

¹⁾ Vgl. z. B. A. KLEMENC, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Akad. Verl. Leipzig, 1938.

physikalische Daten über das Gas vorliegen. Die Bildung von Cyanwasserstoff wird nach folgendem Reaktionschema möglich:



Die Bildung der Cyansäure ist durch das Auftreten der charakterisierten Polymerisationsprodukte in der Lösung angezeigt.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1938.

Zweiter Bericht¹⁾ der „Atom-Kommission“ der Internationalen Union für Chemie 1937

Tabelle der stabilen Isotope für 1937

(Kursiv geschriebene Zahlen geben nur angenäherte oder indirekte Messungen; eingeklammerte Werte sind zweifelhaft. schw. = schwaches Isotop, dessen Beteiligung noch nicht bestimmt ist.)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)
H	1	1	99,98	Si	14	28	89,6
D		2	0,02			29	6,2
He	2	4	100			30	4,2
Li	3	6	7,9	P	15	31	100
		7	92,1	S	16	32	96
Be	4	9	100			33	1
B	5	10	20			34	3
		11	80	Cl	17	35	76
C	6	12	99,3			37	24
		13	0,7	A	18	36	0,31
N	7	14	99,62			38	0,06
		15	0,38			40	99,63
O	8	16	99,76	K	19	39	93,4
		17	0,04			40	0,01
		18	0,20			41	6,6
F	9	19	100	Ca	20	40	96,76
Ne	10	20	90,00			42	0,77
		21	0,27			43	0,17
		22	9,73			44	2,30
Na	11	23	100	Sc	21	45	100
Mg	12	24	77,4	Ti	22	46	8,5
		25	11,5			47	7,8
		26	11,1			48	71,3
						49	5,5
						50	6,9
Al	13	27	100	V	23	51	100

¹⁾ Zugesandt von der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.

Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)			
Cr	24	50	4,9	Rb	37	85	72,8			
		52	81,6			87	27,2			
		53	10,4	Sr	38	84	0,5			
		54	3,1			86	9,6			
Mn	25	55	100			87	7,5			
						88	82,4			
Fe	26	54	6,5	Y	39	89	100			
		56	90,2			Zr	40	90	48	
		57	2,8					91	11,5	
		58	0,5					92	22	
Co	27	57	0,2					94	17	
		59	99,8			96	1,5			
Ni	28	58	66,4			Nb	41	93	100	
		60	26,7					Mo	42	92
		61	1,6	94	10,0					
		62	3,7	95	15,5					
		64	1,6	96	17,8					
Cu	29	63	68			97	9,6			
		65	32			98	23,0			
Zn	30	64	50,4			Ru	44	100	9,8	
		66	27,2					96	5	
		67	4,2					(98)		
		68	17,8					99	12	
		70	0,4					100	14	
Ga	31	69	61,2							101
		71	38,8	102	30					
Ge	32	70	21,2	Rh	45					103
			72			27,3	101			0,1
			73			7,9	103			99,9
			74			37,1	Pd	46	102	0,8
			76			6,5			104	9,3
As	33	75	100	105	22,6					
		Se	34	74	0,9	106			27,2	
76	9,5			108	26,8					
77	8,3			110	13,5					
78	24,0			Ag	47	107	52,5			
80	48,0					109	47,5			
82	9,3					Cd	48	106	1,5	
Br	35	79	50,6					108	1,0	
		81	49,4					110	15,6	
Kr	36	78	0,42					111	15,2	
		80	2,45					112	22,0	
		82	11,79			113	14,7			
		83	11,79			114	24,0			
		84	56,85			116	6,0			
		86	16,70							

Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)
In	49	113	4,5	Nd	60	142	36
		115	95,5			143	11
Sn	50	112	1,1			144	30
		114	0,8			145	5
		115	0,4			146	18
		116	15,5			148	schw.
		117	9,1			150	schw.
		118	22,5	Sm	62	144	3
		119	9,8			147	17
		120	28,5			148	14
		122	5,5			149	15
		124	6,8			150	5
Sb	51	121	56			152	26
		123	44			154	20
Te	52	120	schw.	Eu	63	151	50,6
		122	2,9			153	49,4
		123	1,6	Gd	64	155	21
		124	4,5			156	23
		125	6,0			157	17
		126	19,0			158	23
		128	32,8			160	16
		130	33,1	Tb	65	159	100
J	53	127	100	Dy	66	161	22
Xe	54	124	0,08			162	25
		126	0,08			163	25
		128	2,30			164	28
		129	27,13	Ho	67	165	100
		130	4,18				
		131	20,67	Er	68	166	36
		132	26,45			167	24
		134	10,31			168	30
		136	8,79			170	10
Cs	55	133	100	Tm	69	169	100
Ba	56	130	0,16	Yb	70	171	9
		132	0,015			172	24
		134	1,72			173	17
		135	5,7			174	38
		136	8,5			176	12
		137	10,8	Cp	71	175	100
		138	73,1	Hf	72	176	5
La	57	139	100			177	19
Ce	58	136	schw.			178	28
		138	schw.			179	18
		140	89			180	30
		142	11				
Pr	59	141	100				

Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)
Ta	73	181	100	Hg	80	196 (197)	0,10 (0,01)
W	74	182	22,6			198	9,89
		183	17,3			199	16,45
		184	30,2			200	23,77
		186	29,9			201	13,67
Re	75	185	38,2			202	29,27
		187	61,5			203	0,006
Os	76	186	1,0			204	6,85
		187	0,6	Tl	81	203	29,4
		188	13,4			205	70,6
		189	17,4	Pb	82	(203)	
		190	25,1			204	1,5
		192	42,5			(205)	
Ir	77	191	38,5			206	28,3
		193	61,8			207	20,1
Pt	78	192	0,8			208	50,1
		194	30,2			(209)	
		195	35,3	Bi	83	209	100
		196	26,6	Th	90	232	(100)
		198	7,2	U	92	235	< 1
Au	79	197	100			238	> 99

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1937.

